N° d'Ordre : 4
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 6011

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gilles EVRARD

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE LA GLACE OBTENUE PAR VOIE IRRÉVERSIBLE

Soutenue le 1er Octobre 1971 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.
M. R. SERVANT, Professeur.
M. C. LAFARGUE, Professeur.
M. L. BABIN, Maître de Conférences.

- 1971 -

N° d'Ordre : 4
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 6011

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gilles EVRARD

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE LA GLACE OBTENUE PAR VOIE IRRÉVERSIBLE

Soutenue le 1er Octobre 1971 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.
M. R. SERVANT, Professeur.
M. C. LAFARGUE, Professeur.
M. L. BABIN, Maître de Conférences.

- 1971 -

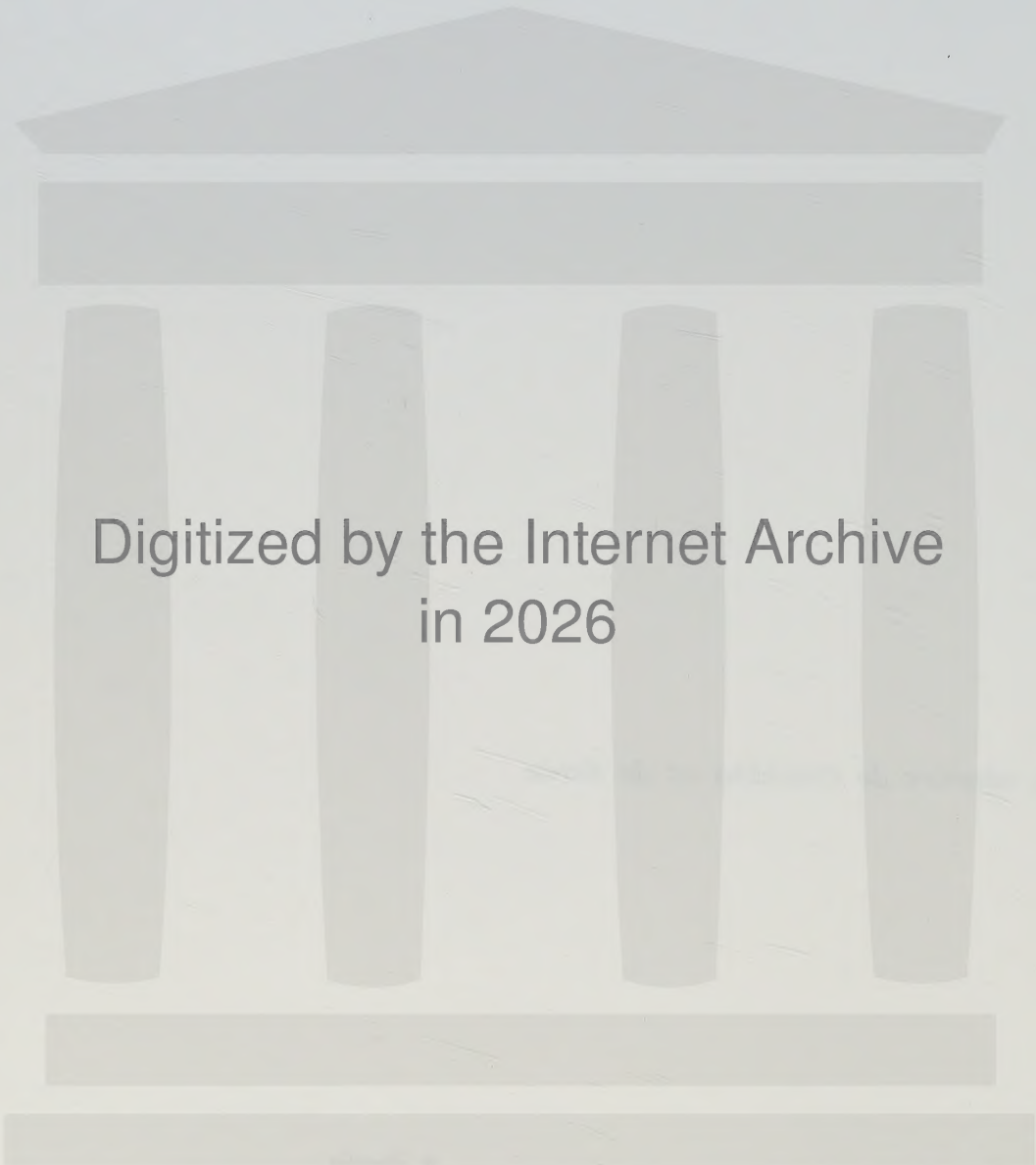
UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur C. LAFARGUE,
en témoignage de ma profonde gratitude.

A la mémoire de Conchita et de Marie

A Renée,

A Louri, Sophie et Nicolas


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0010

A mon Père et ma Mère

Cette étude a été réalisée à l'Université de PAU, dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Thermodynamique et Physique Moléculaire sous la Direction de Monsieur le Professeur C. LAFARGUE.

Tout au long de mes travaux, j'ai largement profité de ses conseils et de ses encouragements ; il m'est particulièrement agréable de lui exprimer ma profonde gratitude.

Ma respectueuse reconnaissance est acquise à Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Membre Correspondant de l'Académie des Sciences, qui m'a fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. PACAULT, Membre Correspondant de l'Académie des Sciences, à Monsieur le Professeur R. SERVANT ainsi qu'à Monsieur L. BABIN Maître de Conférences, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je suis heureux de pouvoir remercier ici Monsieur B. LAGOURETTE pour son efficace collaboration, ainsi que Monsieur J.P. MONTFORT.

Enfin je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements à tout le personnel du laboratoire et du secrétariat pour leur aide efficace et leur dévouement.

NOTATIONS EMPLOYEES

m_E masse d'eau entrant dans la composition de l'émulsion.

m_H masse d'huile de paraffine entrant dans la composition de l'émulsion.

m_L masse de lanoline entrant dans la composition de l'émulsion.

P fraction massique de l'émulsion $P = \dfrac{m_E}{m_E + m_H + m_L}$

ρ teneur en lanoline du mélange émulsionnant $\rho = \dfrac{m_L}{m_H + m_L}$

μ quotient des masses d'eau et de lanoline entrant dans la composition de l'émulsion $\mu = \dfrac{m_E}{m_L}$

R_m valeur de la "résistance parallèle" d'équilibrage du pont d'impédance au maximum de l'absorption.

C_m valeur de la capacité d'équilibrage du pont d'impédance au maximum de l'absorption.

ε'_m partie réelle de la permittivité complexe de l'émulsion de glace au maximum de l'absorption.

ε''_m partie imaginaire de la permittivité complexe de l'émulsion de glace au maximum de l'absorption.

U énergie d'activation de relaxation.

$\log A$ facteur de fréquence déduit de la relation d'Arrhenius $\nu = A\, e^{\frac{-U}{kT}}$

S O M M A I R E

INTRODUCTION ..... p. 3

CHAPITRE I - POSITION DU PROBLEME ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1 . DESCRIPTION GENERALE DES PHENOMENES ..... p. 7

2 . PRINCIPE DE LA MESURE ..... p. 8

3 . DISPOSITIF EXPERIMENTAL ..... p. 9

CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A . ETUDE DES EMULSIONS DE GLACE DE FRACTION MASSIQUE P = 20% p.17

B . INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU p.31

C . INFLUENCE DU SUPPORT EMULSIONNANT p.37

TABLEAUX p.43

CHAPITRE III - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 . RECAPITULATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX p.63

2 . RAPPELS CONCERNANT LE COMPORTEMENT D'UN DIELECTRIQUE DANS LE DOMAINE HERTZIEN p.65

3 . PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA GLACE MONOCRISTALLINE p.68

4 . PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS p.71

5 . APPLICATION AUX EMULSIONS DE GLACE p.73

6 . INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES p.75

7 . SPECTRE DES ENERGIES D'ACTIVATION DE RELAXATION DE LA GLACE p.78

8 . CONSEQUENCES RESULTANT DE L'EXISTENCE D'UN SPECTRE QUANTIFIE D'ENERGIES D'ACTIVATION p.82

9 . INTERPRETATION DU PHENOMENE D'EVOLUTION p.89

CONCLUSION GENERALE p.93

BIBLIOGRAPHIE p.97

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Des recherches effectuées au laboratoire sur les liquides métastables et les solides obtenus par voie irréversible ont conduit à étudier les propriétés diélectriques des émulsions d'eau surfondue et de glace en ondes kilométriques et centimétriques.

On a pu montrer notamment l'existence de deux domaines disjoints de relaxation de type dipolaire DEBYE pour les émulsions d'eau, le premier en basses fréquences dû à la conductivité de l'eau dispersée (J. LACHAISE , M. CLAUSSE) , le second en hyperfréquences dû à son A. D. D. (J. P. LE PETIT. J. LECHENAUD).

De même, les émulsions de glace obtenues par congélation vers -41°C d'émulsions d'eau surfondue, présentent deux domaines disjoints de relaxation en ondes kilométriques, le premier aux fréquences les plus basses (inférieures à 500 Hz pour fixer les idées) dû à la conductivité de la glace dispersée, le second dû à son A. D. D. Une évolution dans le temps de cette seconde relaxation, consistant en une diminution de l'énergie d'activation correspondante depuis la valeur 0, 58 eV (énergie d'activation d'A. D. D. de la glace aux basses fréquences), jusqu'à la valeur 0, 23 eV (énergie d'activation d'A. D. D. de l'eau en hyperfréquences) a été mise en évidence par C. LAFARGUE et L. BABIN .

Nous nous proposons, dans le présent travail, d'étudier cette évolution dans le temps des propriétés diélectriques des émulsions de glace dans l'espoir d'en tirer des informations sur les structures du solide formé par voie irréversible et de la phase liquide métastable qui lui donne naissance.

L'intérêt des premiers résultats obtenus devait conduire à élargir le champ d'investigations et à étudier les propriétés diélectriques en ondes kilométriques de la glace macroscopique (A. BARBIER , C. BONED) , des émulsions de glace lourde (F. OBADIA-MINAULT) , de la glace dopée (H. SAINT GUIRONS) et à compléter notre propre travail (B. LAGOURETTE, J. P. MONTFORT).

Parallèlement à ces recherches, J. P. LE PETIT étudiait, de son côté, les propriétés diélectriques de la glace macroscopique et des émulsions de glace en ondes centimétriques.

- C H A P I T R E I -

POSITION DU PROBLEME ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

POSITION DU PROBLEME ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1 . DESCRIPTION GENERALE DES PHENOMENES .

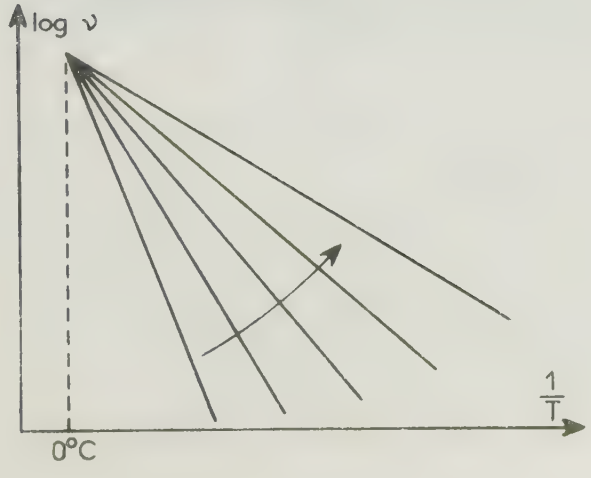
En raison même de la complexité des phénomènes, il n'est pas inutile d'en donner une description sommaire en anticipant sur les résultats rapportés dans la suite de ce travail.

Si l'on porte dans un diagramme le logarithme décimal de la fréquence du maximum d'absorption à la température T en fonction de l'inverse de cette température, on obtient des points généralement bien alignés qui déterminent une "droite d'absorption" . L'existence d'une telle droite permet d'écrire la fréquence du maximum d'absorption sous la forme :

$$\nu = A\, e^{-U/kT} \qquad \text{ou encore} \qquad \log \nu = \log A - \frac{U}{2,3\,k} \cdot \frac{1}{T}$$

le symbole "log" étant relatif aux logarithmes décimaux.

Cette expression fait intervenir une constante positive , U , ayant les dimensions d'une énergie, que nous appellerons "énergie d'activation de relaxation de l'émulsion de glace". L'ordonnée à l'origine de la droite d'absorption, log A , est le "facteur de fréquence" qui lui correspond.



L'évolution des propriétés diélectriques de l'émulsion se traduit par une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe dont l'abscisse correspond à une température de 0°C .

Elle correspond toujours à une diminution de l'énergie d'activation, ce qui prouve son caractère irréversible.

Enfin, une étude cinétique des phénomènes montre que l'évolution est d'autant plus rapide que la température à laquelle l'émulsion est maintenue est elle-même plus élevée.

2 . PRINCIPE DE LA MESURE.

Pour caractériser le degré de l'évolution, il suffit de connaître la valeur de l'énergie d'activation.

Le problème consiste ainsi en une étude cinétique des variations de l'énergie d'activation dans le temps pour un certain nombre de valeurs de la température θ à laquelle l'émulsion est maintenue.

La meilleure façon de résoudre le problème consisterait à se placer à la température fixe θ et à suivre l'augmentation dans le temps de la fréquence correspondant au maximum de la relaxation Puisque l'évolution se fait par pivotement de la droite du diagramme $\log \nu$, $1/T$ un seul point expérimental est théoriquement suffisant pour pouvoir remonter aux valeurs de l'énergie d'activation.

Une première difficulté provient de ce qu'il est impossible de réaliser des émulsions identiques. L'ordonnée du point de rotation, qui dépend beaucoup des caractéristiques de l'émulsion (fraction massique, nature de l'émulsionnant) varie légèrement suivant les échantillons et cette variation est suffisante pour entraîner une imprécision sur la valeur de l'énergie d'activation

Par ailleurs, pour les températures θ élevées, on n'est guère éloigné du point de rotation (0°C) et le domaine de variation des fréquences est étroit. Il est encore réduit par le fait qu'à ces températures une partie non négligeable de l'évolution s'effectue rapidement, avant qu'on ait pu procéder à la première mesure. Au contraire, loin du point de rotation, pour les températures assez basses (-40°C) où le domaine de variation des fréquences est important, c'est alors l'évolution qui est de faible amplitude et très lente quand elle n'est pas complètement figée. Il n'est donc malheureusement pas possible d'opérer de cette manière. Il est ainsi nécessaire de procéder à une étude à température

variable pour déterminer l'énergie d'activation avec une approximation suffisante. ce qui constitue à priori une difficulté puisque l'évolution, nous l'avons dit , dépend de la température.

Néanmoins, le caractère irréversible de l'évolution nous a permis de tourner la difficulté en procédant de la manière suivante : après avoir conservé l'émulsion à température θ , généralement comprise entre 0 et -41°C, pendant un temps convenable, on effectue une mesure par refroidissement jusque vers -100°C, ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation de l'émulsion avec une bonne précision.

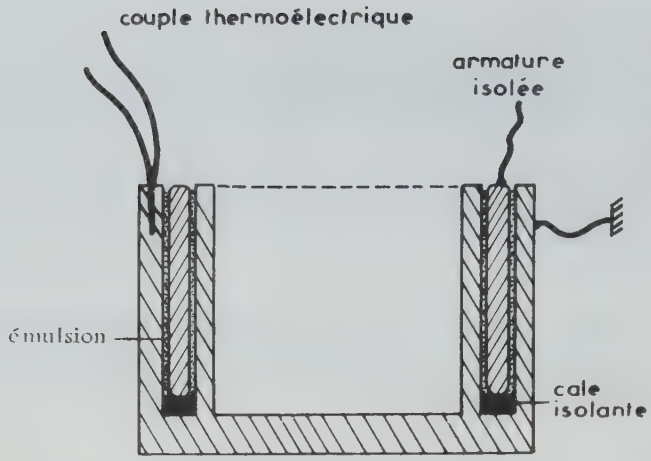
Cette énergie est bien significative de l'évolution à la température θ quoiqu'il ait fallu, pour la déterminer, porter l'émulsion pendant la mesure, à des températures très différentes.

C'est en effet à la température θ -température la plus élevée à laquelle l'émulsion de glace est portée- que l'évolution est la plus importante et la plus rapide. L'énergie d'activation ayant atteint, à cette température, une valeur qui dépend du temps pendant lequel on l'y a maintenu, on constate que le refroidissement qui suit a pour simple effet de figer l'évolution. Ce résultat sera justifié par la suite, notamment par la présentation des courbes de cinétique. On s'assurera en effet qu'il suffit de porter l'émulsion à quelques degrés seulement en dessous de la température θ pour que l'évolution soit complètement figée. Or il suffit de quelques secondes pour que le refroidissement amène l'émulsion à quelques degrés au dessous de la température θ alors que le temps pendant lequel on l'y a maintenu n'est jamais inférieur à 2 minutes et souvent de l'ordre de quelques semaines.

3 . DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

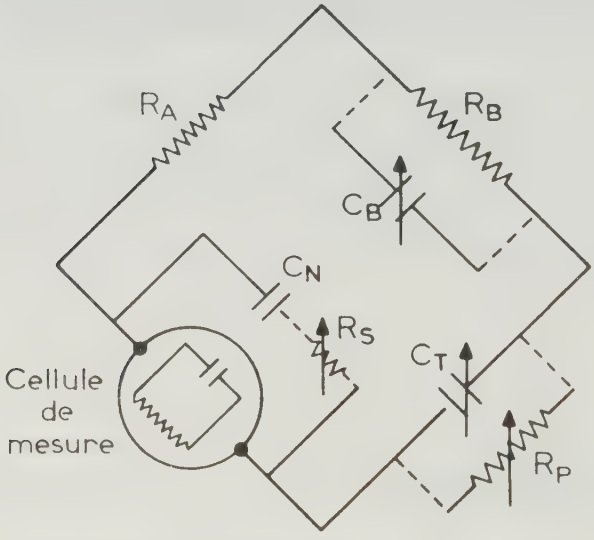
L'émulsion d'eau liquide est introduite dans la cellule de mesure, puis congelée vers -41°C .

La cellule de mesure est faite d'un anneau cylindrique creux, en laiton, à l'intérieur duquel rentre un anneau plein qui ménage une épaisseur de diélectrique de 3/10 mm entre les armatures du condensateur. Le calage de l'anneau intérieur est assuré par du fil de nylon qui supporte très bien les températures cryogéniques. La capacité de la cellule vide est voisine de 200 pF .



CELLULE DE MESURE

Les ponts capacitifs utilisés dans les mesures diélectriques en B. F. se ramènent tous au schéma suivant :



Mesure d'impédance

Ils ont généralement les bras A et B égaux, un condensateur variable étalon C_N et une capacité d'équilibrage C_T.

La méthode utilisée est la méthode de substitution si l'on veut obtenir les grandeurs ε'' et ε' avec précision. Dans le cas contraire, où seule, la position du maximum de ε'' est recherchée, on supprime le condensateur étalon C_N et on utilise la méthode de mesure directe qui est beaucoup plus rapide, et qui peut être mise en oeuvre de façon continue au cours du refroidissement de l'échantillon par exemple.

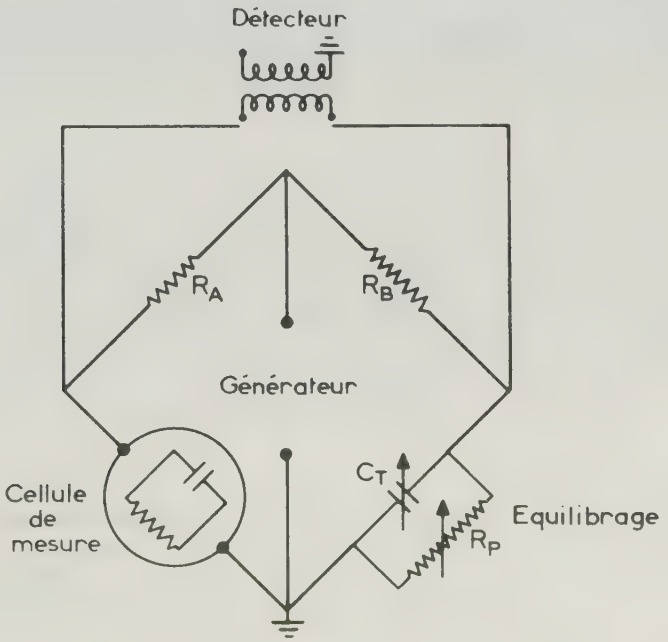
L'équilibre des résistances des différents bras peut s'obtenir de trois manières différentes :

- Une résistance variable, de faible valeur, R_S, en série avec le condensateur étalon C_N (Pont à Résistance série) qu'on utilise avec la méthode de substitution.

- Une résistance variable, de forte valeur, R_p, en parallèle avec la capacité d'équilibrage C_T (Pont à résistance parallèle).

- Un condensateur variable C_B en parallèle avec la résistance R_B (Pont de Scherring : cette méthode donne directement le facteur de dissipation, $tg\ \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, alors que les deux premières donnent accès à ε''.

C'est donc la deuxième méthode - pont à résistance parallèle, sans condensateur étalon - qui était la plus indiquée pour les mesures relatives et que nous avons effectuée ; sans fournir avec précision les valeurs exactes de ε'' et ε', elle permet de remonter rapidement aux énergies d'activation et facteurs de fréquence (log A).



Pont d'impédance "à résistance parallèle"

Nous avons utilisé un transformateur de liaison, car le générateur et le détecteur ont tous deux une borne à la masse. Ce dispositif permet également de ne pas ajouter aux capacités parasites intérieures celles des appareils extérieurs.

Le générateur B. F. que nous avons utilisé permet une utilisation de 0 à 50 KHz , avec une tension stable comprise entre 0 et 50 V. Les résistances et le transformateur de liaison ont des caractéristiques qui permettent leur utilisation jusqu'à 50 KHz. En dessous de 500 Hz , la sensibilité du Pont devient médiocre, dans la plupart des cas.

Quand on applique une tension sinusoïdale V , aux bornes de la cellule, le diélectrique est le siège d'un courant :

$$i^* = j \omega \varepsilon^* C_o V$$

expression dans laquelle $\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon''$ représente la permittivité relative complexe du diélectrique, C_o la capacité à vide du condensateur, et ω la pulsation du champ appliqué. On ne tient pas compte dans l'expression de i^* du terme dû aux variations de ε^* en fonction du temps, qui est complètement négligeable.

Ce courant a une composante réelle, $i_1 = \omega \varepsilon'' C_o V$, courant de conduction qui représente les pertes dans le diélectrique, et une composante imaginaire, $i_2 = j \omega \varepsilon' C_o V$ correspond à un courant capacitif.

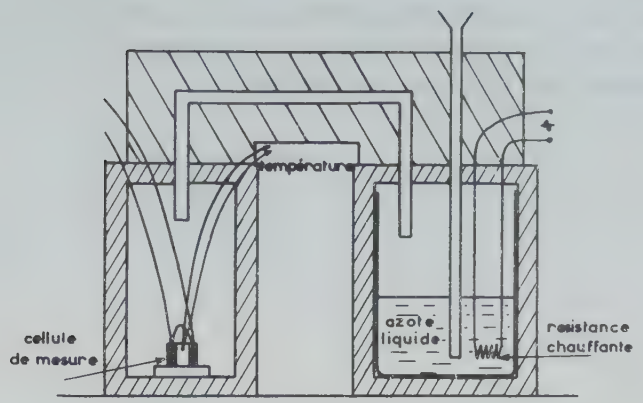
Le condensateur est donc équivalent à une résistance R en parallèle avec une capacité C .

$$R = \frac{V}{i_1} = \frac{1}{\omega \varepsilon'' C_o} \qquad C = \frac{i_2}{j \omega V} = \varepsilon' C_o$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{R \omega C_o} \qquad \varepsilon' = \frac{C}{C_o}$$

A fréquence constante, ε'' et ε' varient donc respectivement comme 1/R et C .

Le refroidissement de la cellule est assuré par un jet d'azote gazeux provenant d'une réserve d'azote liquide, dont on règle l'importance de l'ébullition en y plongeant une résistance ohmique alimentée par une d. d. p. variable. Ce dispositif, simple, mais très souple d'emploi, permet un refroidissement régulier de 1/2 à 4 degrés par minute, jusque vers -120°C .



Dispositif de refroidissement

On repère la température, à tout moment, par la déviation d'un galvanomètre produite par un couple thermo-électrique, préalablement étalonné avec précision, à l'aide d'un second thermocouple branché sur un pont de mesure de f. e. m.

La température est ainsi déterminée au demi degré près, jusqu'à -120°C.

Le caractère irréversible de l'évolution nous impose de faire la mesure au refroidissement à partir de la température de conservation θ à laquelle on a porté l'émulsion après la congélation à -41°C. Compte tenu de la pente négative de la droite du diagramme $\log \nu$, $1/T$, les températures d'absorption les plus élevées correspondent également aux fréquences les plus élevées.

La manipulation consiste donc à rechercher le minimum de résistance, en premier lieu sur la fréquence la plus élevée de notre dispositif de mesure, 50 KHz, à en noter la température, puis, dès que la valeur de la résistance remonte, à passer sur une fréquence inférieure, 20 KHz par exemple, alors que le refroidissement se poursuit, et ainsi de suite jusqu'à la fréquence la plus basse, de 200 Hz. On met ainsi en évidence la droite d'absorption par 6 ou 7 points expérimentaux avec un seul refroidissement.

Pour justifier notre technique expérimentale, nous avons également procédé à des mesurer à l'aide d'un pont de Scherring utilisant la méthode de substitution et une cellule de mesure à influence totale.

Cette technique est particulièrement adaptée à la détermination des valeurs exactes des paramètres ε'' et ε'. Elle présente l'inconvénient d'être d'un emploi beaucoup moins souple que celle que nous avons utilisée.

Les résultats obtenus dans ce cas sont identiques à ceux que l'on obtient avec notre dispositif expérimental, pour ce qui concerne les valeurs de l'énergie d'activation et des facteurs de fréquence, et tout à fait comparables pour ce qui concerne les valeurs de $\varepsilon''/\varepsilon'$.

- CHAPITRE II -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

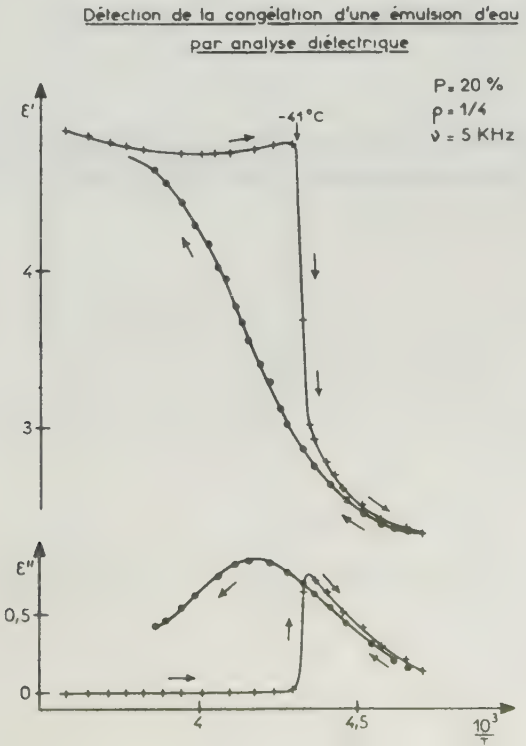
RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. ETUDE DES EMULSIONS DE GLACE DE FRACTION MASSIQUE P = 20 %

Les résultats rapportés dans le présent paragraphe sont relatifs à des émulsions de fraction massique P = 20 % , le mélange émulsionnant étant composé d'une partie de lanoline pour trois parties d'huiles de paraffine ($\rho = 1/4$). Le mixage a été effectué pendant deux minutes à 45. 000 tours par minute. Dans le paragraphe suivant nous examinerons comment les phénomènes sont modifiés lorsqu'on fait varier la teneur en eau ou en lanoline de l'émulsion.

L'analyse microscopique de la dispersion, à température ambiante, révèle que les gouttes d'eau sont très petites. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 1 micron, ainsi que le prouve le cliché figurant à la fin de ce travail.

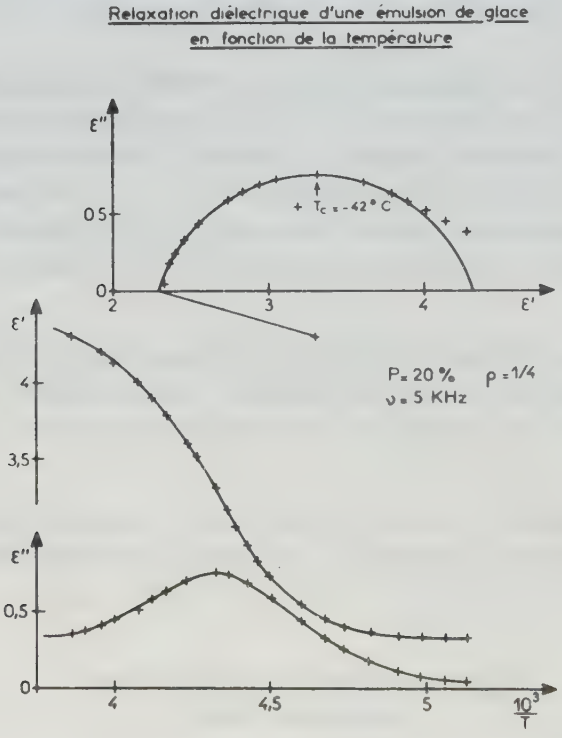
La congélation survient vers -41°C , ainsi que le montre l'analyse d'impédance (Tableaux et Figures I). Ce résultat est confirmé par l'analyse thermique différentielle.



FIGURES I

1°) ALLURE DE LA RELAXATION.

La décroissance de ε'' au refroidissement, au dessous de -41°C indique que le maximum de l'absorption, pour une fréquence de 5 KHz, se situe à une température supérieure à -41°C. C'est bien ce que l'on constate au réchauffement, où l'on détecte ce maximum à une température voisine de -33°C. Au maximum de ε'' correspond un point d'inflexion pour ε'. Si, à la suite de ce réchauffement, on procède à une nouvelle étude par refroidissement jusque vers -80°C , à la même fréquence de 5 KHz, on obtient les valeurs de ε' et de ε'' qui sont reportées dans les tableaux II . Les variations correspondantes font l'objet des Figures II.

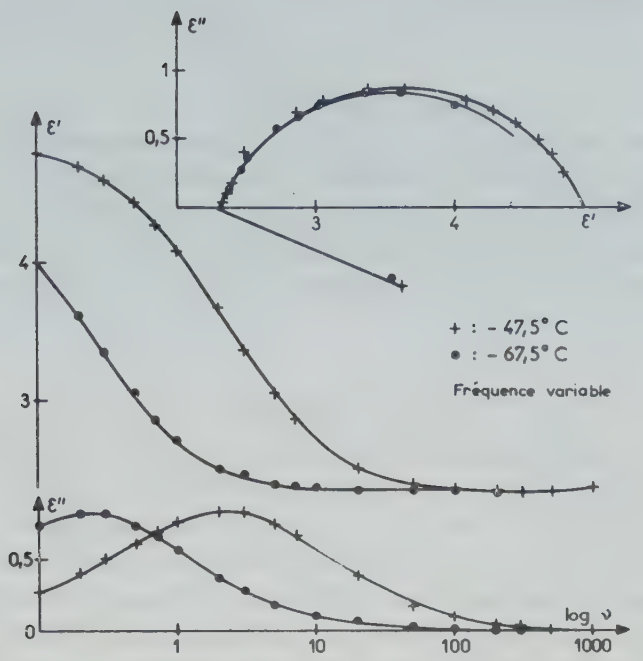


FIGURES II

L'allure de ces courbes rappelle bien celle d'une absorption dipolaire Debye, mais le diagramme de Cole-Cole est un arc de cercle très excentré au lieu du demi cercle théorique.

Nous avons voulu comparer les courbes ainsi obtenues à fréquence fixe en faisant varier la température, avec celles que fournit une étude effectuée à température constante et à fréquence variable, à l'aide d'une cellule à influence totale et d'un pont de mesure de précision (Tableau et Figures III)

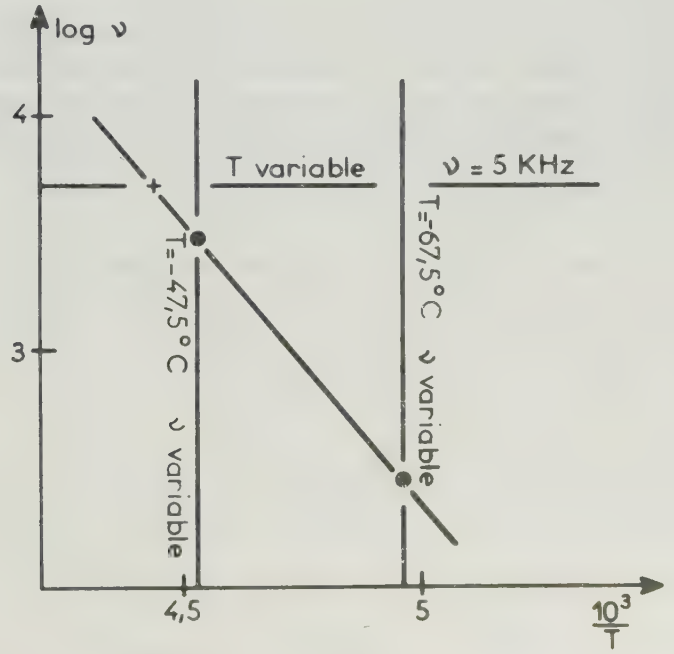
Relaxation diélectrique d'une émulsion de glace
en fonction de la fréquence
P = 20 % ρ = 1/4



FIGURES III

On constate que l'allure générale des courbes est identique.

En outre, dans le diagramme log ν, 1/T, les points correspondant au maximum d'absorption déterminés, soit à fréquence fixe, soit à température fixe sont alignés. C'est ce qu'illustre la figure ci-dessous où l'on a reporté les points correspondant à la fréquence fixe de 5 KHz et aux températures fixes de -47,5°C et -67,5°C.



2°) CARACTERES GENERAUX DE L'EVOLUTION.

Si l'on poursuit le refroidissement, une fois la congélation terminée, on détermine une énergie d'activation généralement comprise entre 0,44 et 0,48 eV. Cette valeur ne semble pas très bien définie, car elle varie d'un échantillon à l'autre. Lorsque, par exemple, la congélation intervient après un refroidissement lent de l'émulsion, on obtient une valeur voisine de 0,44 eV. Si, au contraire, le refroidissement est rapide, l'énergie d'activation que l'on met en évidence est plus élevée.

Si l'on réchauffe alors l'échantillon, et qu'on le porte pendant quelques minutes à une température supérieure à -41°C (de l'ordre de -10°C pour fixer les idées) on constate, par une nouvelle étude au refroidissement, que les points expérimentaux du diagramme $\log \nu$, $1/T$ se sont déplacés vers les basses températures et fournissent une énergie d'activation nettement plus faible que la première. On met ainsi en évidence une évolution irréversible de la droite d'absorption, qui dépend à la fois de la température θ à laquelle l'échantillon a été conservé et du temps de conservation à cette température.

La valeur initiale de l'énergie d'activation, qui est celle de l'émulsion de glace immédiatement après la congélation, est inaccessible expérimentalement. En effet, la congélation des gouttes de l'émulsion est loin d'être instantanée ; elle s'accompagne en outre d'une élévation de température qui entraîne une évolution des propriétés diélectriques de la glace formée. Il est donc raisonnable de penser que la première énergie d'activation, que l'on met en évidence par un refroidissement suivant immédiatement la congélation à -41°C , ne représente pas l'énergie initiale de l'émulsion de glace.

On peut tenter de réduire l'importance de ces perturbations en portant directement la cellule contenant l'émulsion à la température de l'azote liquide. Ramenée à -41°C l'étude au refroidissement fournit une énergie d'activation de 0,51 eV , qui correspond à la valeur la plus élevée qu'il nous ait été possible d'obtenir.

Nous avons regroupé, sur une même figure (IV), les droites d'absorption correspondant à des degrés d'évolution différents ; les coordonnées des points expérimentaux qui en ont permis le tracé sont consignées dans le tableau IV. On y a reporté également les valeurs du quotient $1/R_m C_m \omega$, c'est-à-dire de $\varepsilon''_m/\varepsilon'_m$ relatives à ces différents points. On remarque que, tout en restant du même ordre, $\varepsilon''_m/\varepsilon'_m$ diminue légèrement à énergie d'activation constante, lorsque la fréquence et la température décroissent et à fréquence constante lorsque l'énergie d'activation diminue. Nous analyserons plus loin la signification de ces résultats.

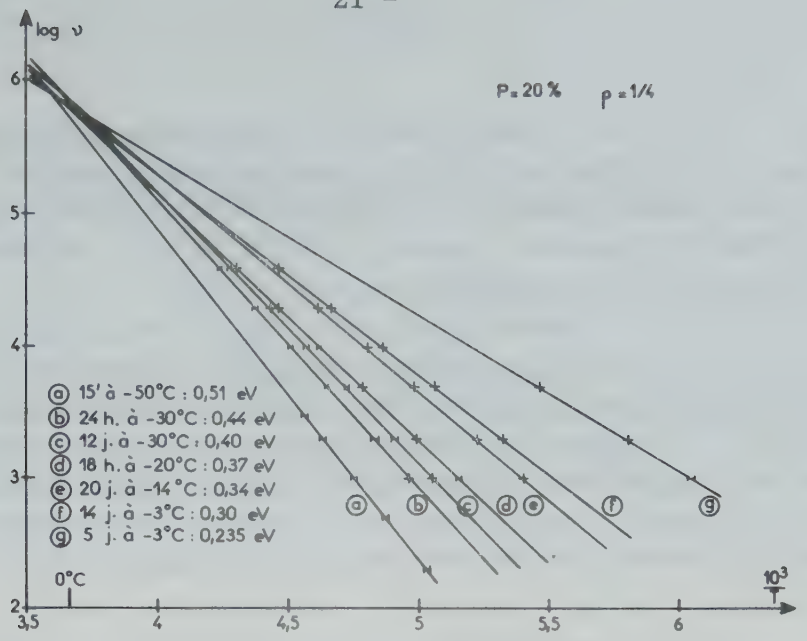


FIGURE IV

La figure IV montre que les droites d'absorption convergent vers une région du plan de faible étendue. On est conduit à se demander si elles ne forment pas un faisceau de droites concourantes.

Pour répondre à cette question, tout en tenant compte de la totalité de nos résultats expérimentaux, il est commode d'introduire un nouveau diagramme dans lequel on porte en ordonnées le facteur de fréquence log A et en abcisses l'énergie d'activation U de l'émulsion.

Une droite d'absorption y est représentée par un point. Tous les résultats expérimentaux, consignés dans le tableau V , ont pu être ainsi regroupés sur une même figure (V) .

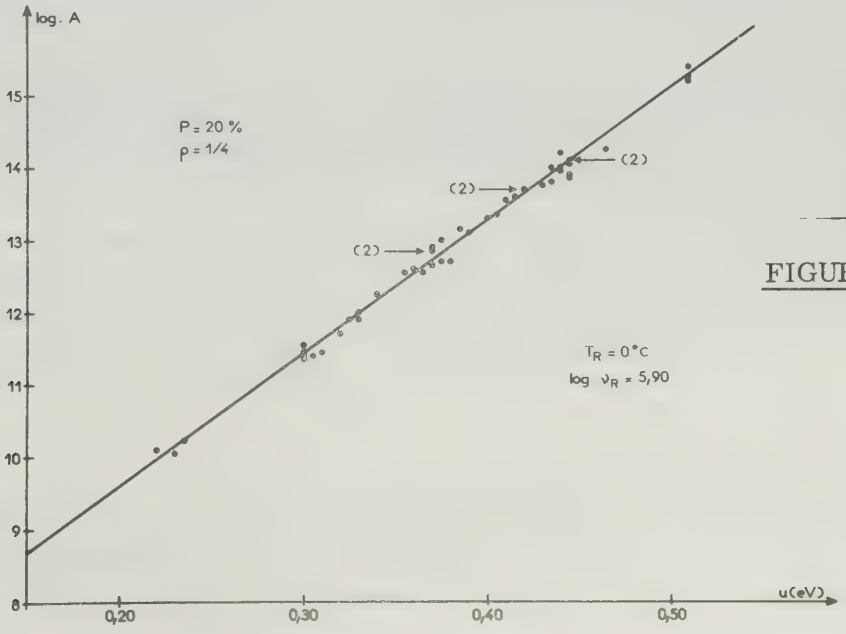


FIGURE V

On constate que les points se répartissent pratiquement sur une même droite Δ , qui n'est autre que la transformée de Legendre du point de concours R des droites d'absorption. La pente de cette droite fournit la température T_R relative à ce point, à savoir $\sim$ 273°K ou 0°C , et l'ordonnée à l'origine la valeur de log ν_R , soit 5,90 .

La légère dispersion des points par rapport à la droite Δ rend évidemment compte de l'existence de l'étroite zone de convergence que l'on note sur la figure IV . La dispersion des points peut être attribuée essentiellement au fait qu'il est impossible de réaliser des émulsions rigoureusement identiques. L'étude de l'évolution d'un même échantillon confirme cette interprétation et permet de mettre en évidence un véritable point de concours des droites d'absorption.

On voit, en conclusion, que l'évolution des propriétés diélectriques de l'émulsion se traduit par une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe. Il n'est donc pas nécessaire pour fixer la position de la droite d'absorption, à un instant donné, de donner l'énergie d'activation U et le facteur de fréquence log A . Il suffit, pour caractériser le degré d'évolution, de l'émulsion de connaître son énergie d'activation.

3°) ETUDE CINETIQUE DE L'EVOLUTION.

Pour une température de conservation θ donnée, l'évolution se fait d'abord rapidement, même si l'on ne maintient l'échantillon que peu de temps à cette température. Lorsqu'on augmente la durée de conservation, l'énergie d'activation continue à diminuer, mais de moins en moins rapidement et semble tendre vers une valeur constante. Les courbes représentant les variations de U en fonction de t présentent à la fois des parties évolutives et des paliers.

C'est ainsi que pour $\theta = -41°C$, on obtient très rapidement la valeur de 0,44 eV qui reste inchangée, même après quinze jours de conservation (Figure 1).

Pour $\theta = -30°C$, à un premier palier à 0,44 eV atteint très rapidement, fait suite une nouvelle évolution très lente qui n'est pas terminée après 45 jours (Figure 1).

Pour $\theta = -20°C$ l'énergie la plus élevée que l'on détermine est de 0,44 eV . Après une évolution de l'ordre de 24 heures, elle se stabilise à 0,37 eV (Figure 2).

Pour $\theta = -16°C$, on détecte également comme première valeur de l'énergie d'activation 0,44 eV . Le palier de 0,37 eV est atteint en 1 heure environ. On n'observe pas de nouvelle évolution après plusieurs jours de conservation (Figure 3).

Pour $\theta = -9°C$, après un premier palier à 0,37 eV , une évolution relativement lente (terminée en trois jours) précède un nouveau palier à 0,30 eV (Figure 4).

Enfin pour $\theta = -3°C$, ce même palier à 0,30 eV est atteint après quelques heures de conservation seulement.

Ces quelques exemples semblent indiquer que l'on a affaire à une cinétique d'évolution par paliers. On constate, en outre, que les valeurs de l'énergie d'activation caractérisant ces paliers se retrouvent pour les températures de conservation considérées. Toutefois les durées d'évolution qui interviennent présentent de grandes différences.

Pour pouvoir comparer entre elles les cinétiques d'évolution relatives à toutes les températures de conservation, il apparaît donc nécessaire d'utiliser un diagramme avec une échelle logarithmique pour les temps de conservation.

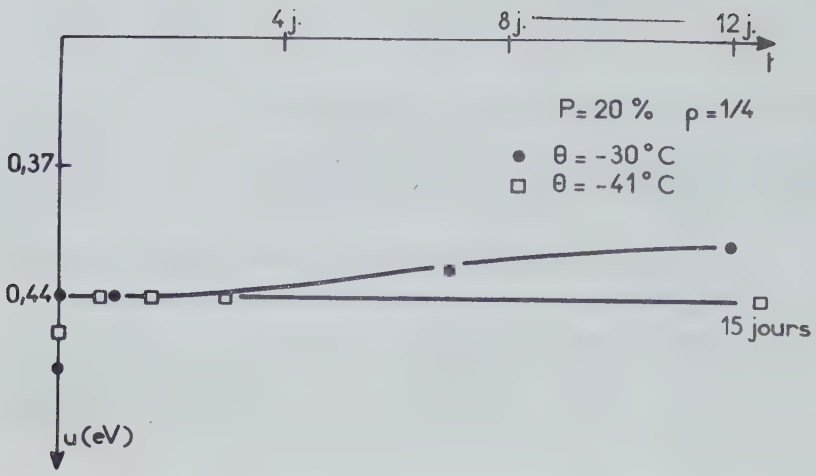


FIGURE 1

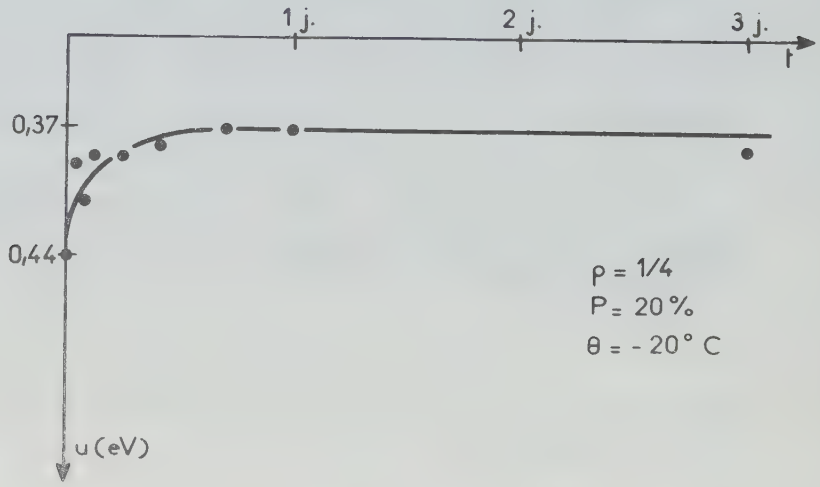


FIGURE 2

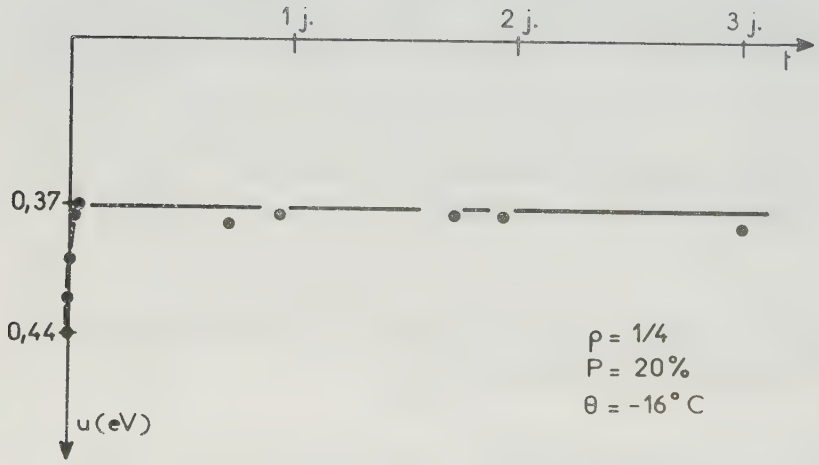


FIGURE 3

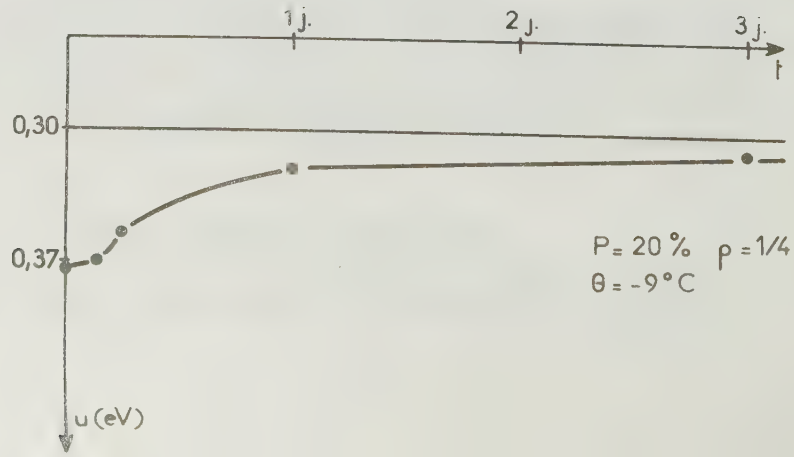


FIGURE 4

La figure 5 rend compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

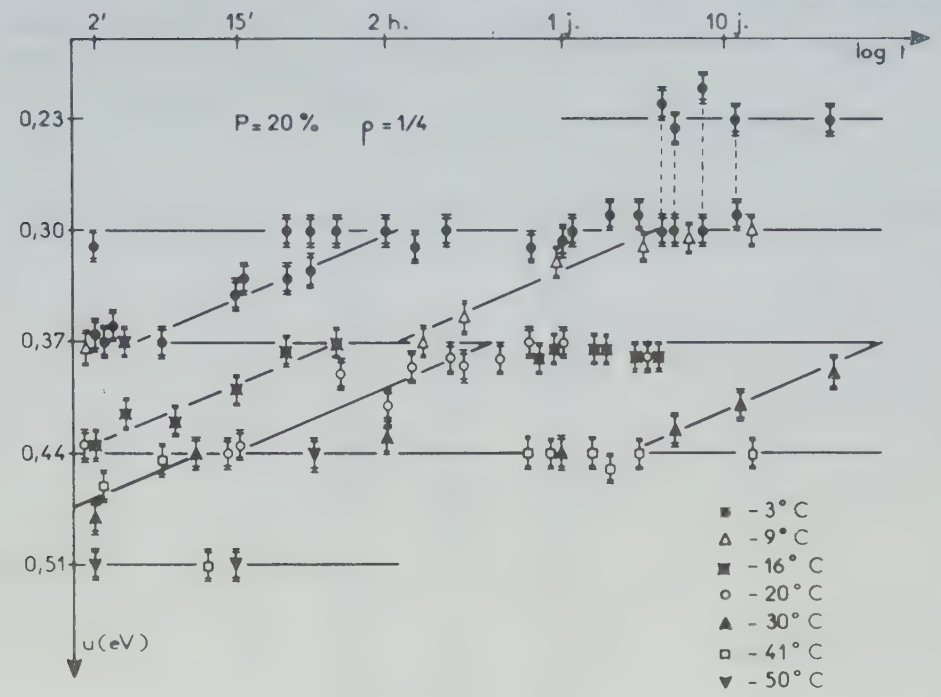


FIGURE 5

Elle met nettement en évidence l'existence de paliers correspondant à des valeurs plus probables de l'énergie d'activation, séparées par un écart constant de 0,07 eV , et formant la suite discrète : 0,51 - 0,44 - 0,37 - 0,30 et 0,23 eV .

Nous montrerons plus loin que l'on retrouve cette suite de valeurs quelle que soit la structure de l'émulsion considérée. Une analyse d'ensemble de nos résultats expérimentaux nous permettra de la définir avec une meilleure précision.

A chaque température de conservation correspond une cinétique d'évolution, mettant en jeu un ou deux paliers de l'énergie d'activation et des parties évolutives sensiblement linéaires et parallèles entre elles.

On constate, en outre, que chaque élément du diagramme de la figure 5 , constitué par une partie évolutive et le palier qui lui fait suite, est superposable à un autre par translation : celle-ci peut être décomposée, dans le cas général, en une translation parallèlement à l'axe des log t et en une translation parallèlement à l'axe des U , l'amplitude de cette dernière étant de 0,07 eV

ou un multiple de cette valeur.

Si, comme on est conduit à le penser on a affaire à une cinétique d'évolution par palier, la courbe complète d'évolution $\mathfrak{E}$ serait représentée par la figure 6 .

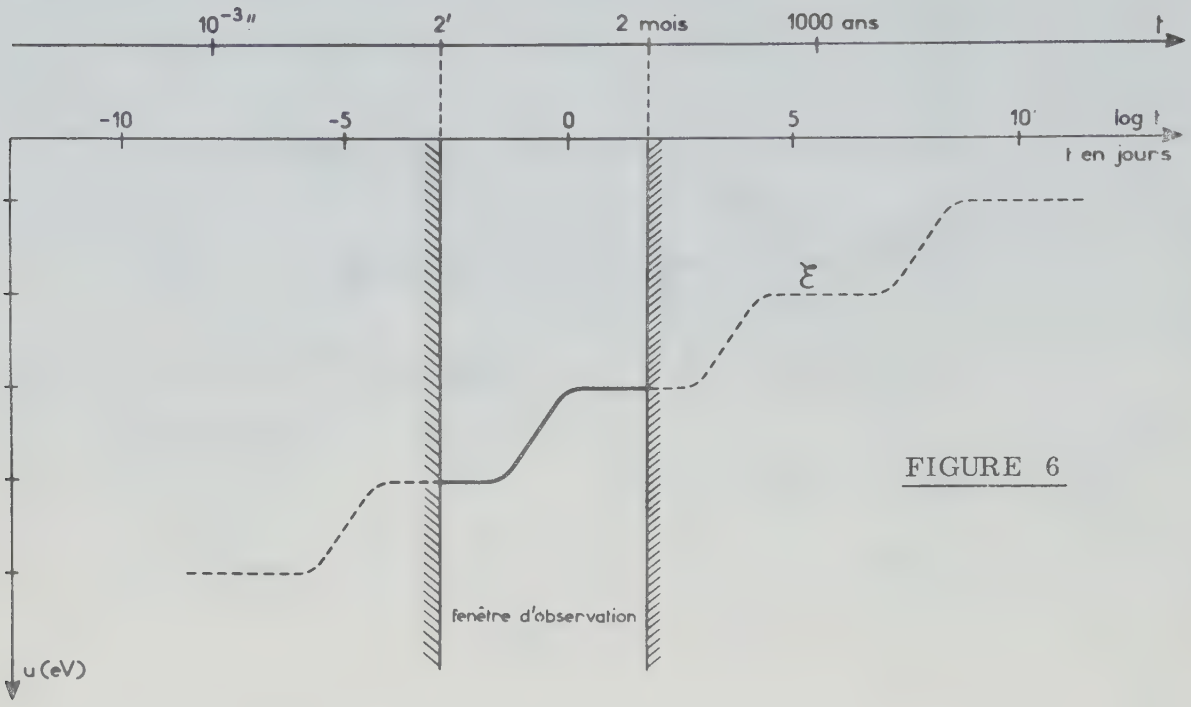


FIGURE 6

On ne détecterait de cette courbe que la partie située à l'intérieur d'une fenêtre relativement étroite, liée à l'échelle des temps d'observation.

La largeur de cette fenêtre, correspondant à des durées d'évolution comprises pratiquement entre 2 minutes et 2 mois, est approximativement $L = \Delta (\log t) = 4,7$. La position de la courbe $\mathfrak{E}$ par rapport à la fenêtre dépend de la température de conservation de l'émulsion. Comme la largeur L_p des paliers est de l'ordre de 2,5 et celle de la partie évolutive L_e de l'ordre de 1,6 , on voit qu'il est impossible de mettre en évidence expérimentalement plus de 2 paliers de l'énergie d'activation, compte tenu de l'échelle des temps d'observation. Pour pouvoir accéder à trois paliers successifs complets il faudrait poursuivre l'étude cinétique pendant 100.000 ans environ.

La courbe $\mathfrak{E}$ permet donc de rendre compte de tous les faits expérimentaux observés : extrême rapidité de l'évolution aussitôt après la congélation, rendant inaccessible la valeur initiale de l'énergie d'activation ; extrême lenteur de l'évolution après des temps de conservation élevés rendant inaccessibles les valeurs les plus basses de l'énergie d'activation. Nous verrons qu'en modifiant les conditions expérimentales, on peut effectivement mettre en évidence d'autres valeurs plus probables de l'énergie d'activation appartenant à la suite définie plus haut, à savoir 0,58 et 0,165 eV.

Il nous parait également intéressant de noter que les courbes complètes d'évolution $\mathfrak{E}_1$ et $\mathfrak{E}_2$, correspondant à deux températures de conservation différentes θ_1 et θ_2 et dont les portions intérieures à la fenêtre d'observation fournissent les courbes cinétiques déterminées expérimentalement, se déduisent pratiquement l'une de l'autre par une translation, parallèlement à l'axe des log t dont l'amplitude, proportionnelle à la différence $|\theta_2 - \theta_1|$, est de l'ordre de 0,25 par °C (Figure 7).

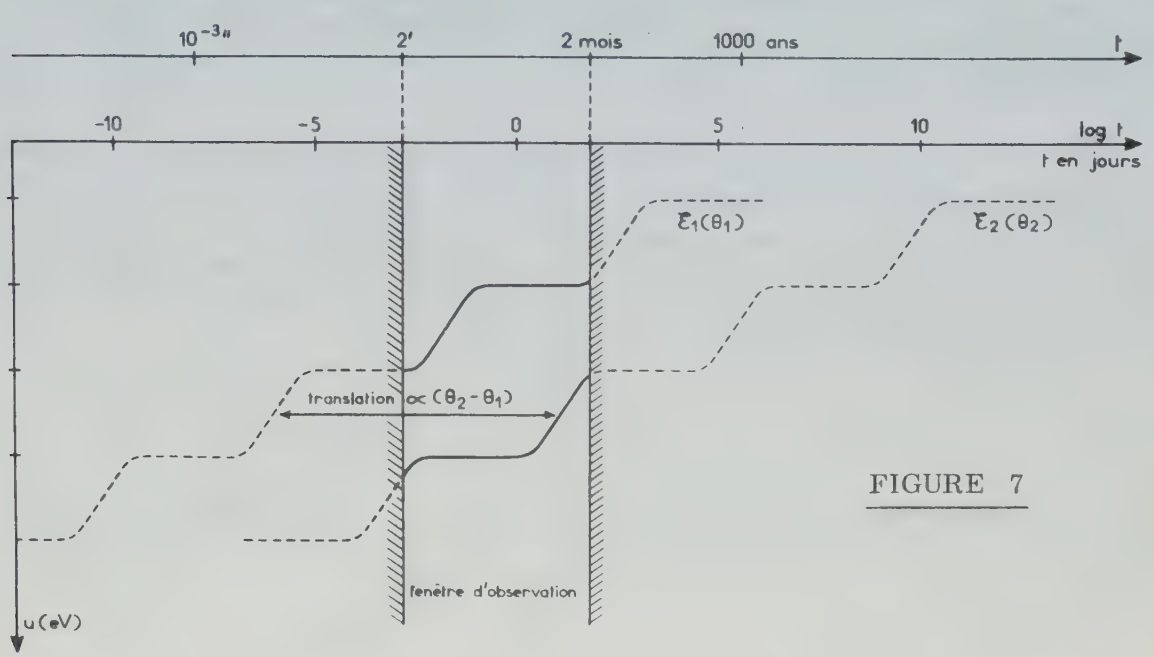


FIGURE 7

Signalons enfin que les points expérimentaux de la Figure 5 , relatifs à la température de conservation de -41°C, sont confondus avec ceux que l'on observe pour $\theta = -30°C$ pour de faibles valeurs du temps de conservation. Ce résultat, qui parait en contradiction avec ce qui précède, peut être expliqué par l'élévation de température accompagnant la congélation des gouttes ainsi que nous l'avons déjà signalé. Par ailleurs, on voit que le passage de 0,30 à 0,23 eV met en jeu un mécanisme différent lié à l'existence d'une double relaxation.

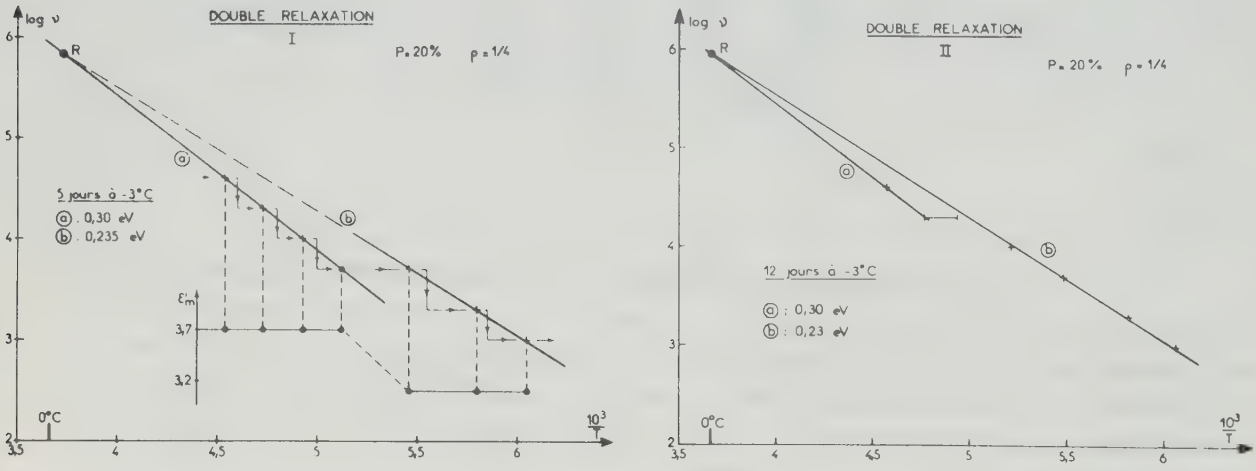
Il est très intéressant de signaler qu'une telle cinétique d'évolution par palier présente les mêmes caractères que celle qui a été décrite pour la première fois par l'équipe du Professeur A. PACAULT , pour rendre compte des phénomènes de graphitation .

4°) ANOMALIES DE LA RELAXATION.

a) Phénomène de double relaxation :

Lorsque la température de conservation de l'émulsion est élevée, l'évolution de la droite d'absorption se traduit tout d'abord par une rotation de la droite autour du point R , jusqu'à ce que l'énergie d'activation ait atteint une valeur de l'ordre de 0, 30 eV .

Au delà de cette valeur, il peut arriver que l'évolution se manifeste différemment. On observe alors, conjointement à la première relaxation définie par U = 0, 30 eV , l'apparition d'une seconde relaxation correspondant à une énergie d'activation de l'ordre de 0, 23 eV. Celle-ci, perceptible tout d'abord aux fréquences les plus basses, s'étend progressivement à tout le domaine de fréquences au détriment de la première relaxation (Tableau et Figures VI).



FIGURES VI

Il importe de noter que les droites d'absorption relatives à ces deux relaxations, qui coexistent pendant un certain temps, se rencontrent précisément au point R . Remarquons en outre que les valeurs de ε'_m , qui demeurent constantes le long d'une même droite d'absorption, sont différentes pour les deux droites.

b) Discontinuité de pente :

Une seconde anomalie, que l'on peut également observer dans des conditions expérimentales analogues, consiste en une discontinuité de l'énergie d'activation à une certaine température. En effet, dans le diagramme log ν, 1/T les points expérimentaux ne se répartissent plus sur une droite unique mais sur un ensemble de deux demi-droites (Tableau et Figure VII).

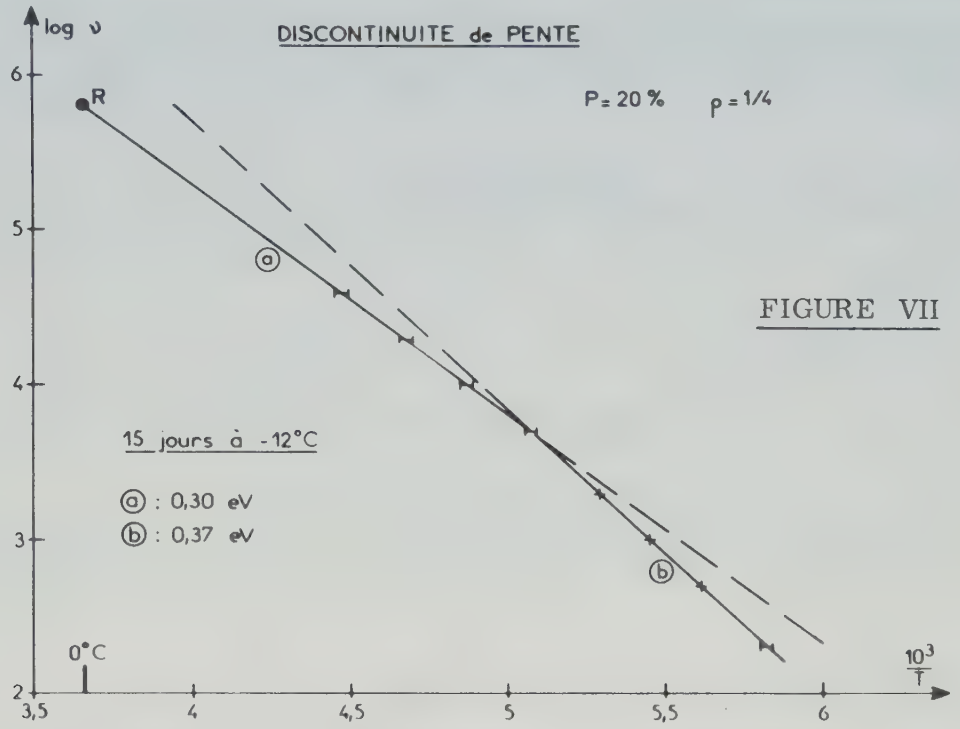


FIGURE VII

Il leur correspond des énergies d'activation différant le plus souvent de 0,07 eV ou d'un multiple de cette valeur ainsi que l'a montré une étude statistique effectuée au laboratoire par E. BERGER (Figure 8)

FIGURE 8

Fréquence d'observation de l'écart énergétique |Δu|

La demi droite supérieure passe par le point R et l'énergie d'activation qui lui correspond, à savoir la plus faible des deux, est celle qui est en accord avec la cinétique d'évolution.

Signalons, pour terminer, que les deux anomalies qui viennent d'être analysées peuvent se présenter simultanément ainsi que le montre les Tableau et Figure VIII.

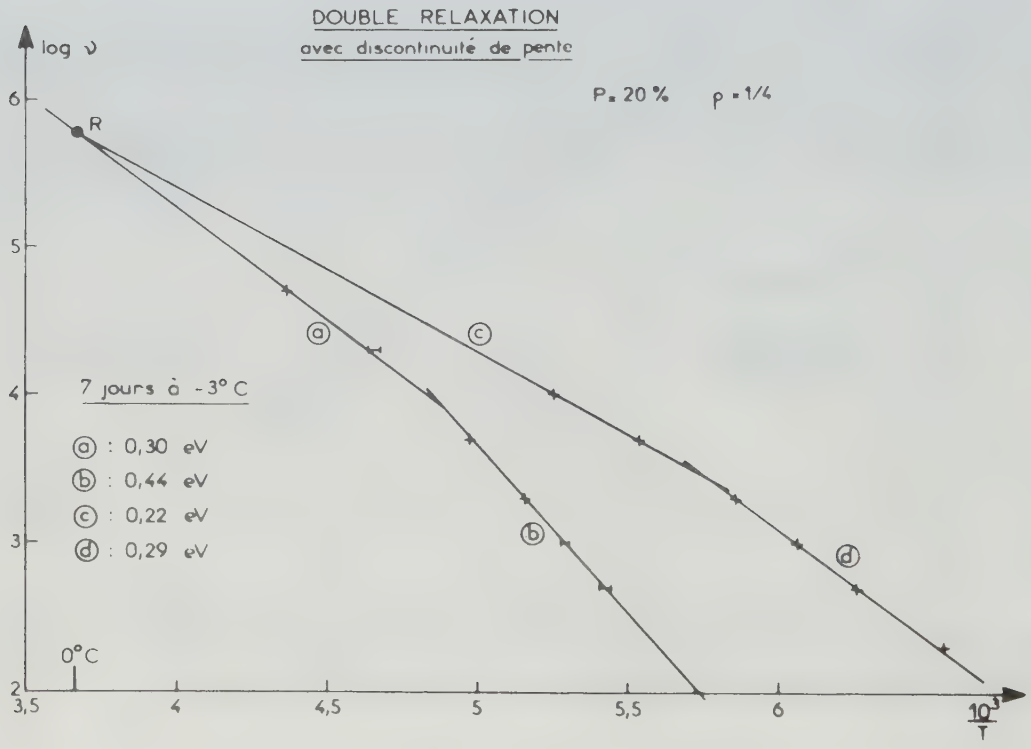


FIGURE VIII

B. INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU

Nous nous proposons d'étudier, dans le présent paragraphe, l'influence de la teneur en eau de l'émulsion, les caractéristiques du support émulsionnant restant les mêmes ($\rho = 1/4$).

Notre étude a porté sur des émulsions de fractions massiques P = 5 , 10 , 30 , 40 , 50 , 70 et 80 % .

1°) STRUCTURE DES EMULSIONS.

L'examen microscopique montre que la structure granulométrique des émulsions de fraction massique comprise entre 30 et 50 % est en tous points comparable à celle des émulsions à 20 % .

Par contre, les émulsions à 5 et 10 % sont moins homogènes. Elles comportent des grosses gouttes, dont le diamètre est d'autant plus grand que P est plus faible : pour les émulsions à 5 %, par exemple, le diamètre des gouttes les plus grosses peut atteindre 10 microns.

Les émulsions à 70 et 80 % doivent être mises à part. On les obtient après centrifugation poussée (33.000 g) d'une émulsion à 40 % . Il se produit une séparation de l'émulsion en deux phases : une phase huileuse qui surnage et une émulsion dont la fraction massique peut aller jusqu'à 90 %. Ces émulsions, très stables, sont constituées par des gouttes d'eau de 2 à 3 microns de diamètre isolées les unes des autres par de minces lames du support émulsionnant.

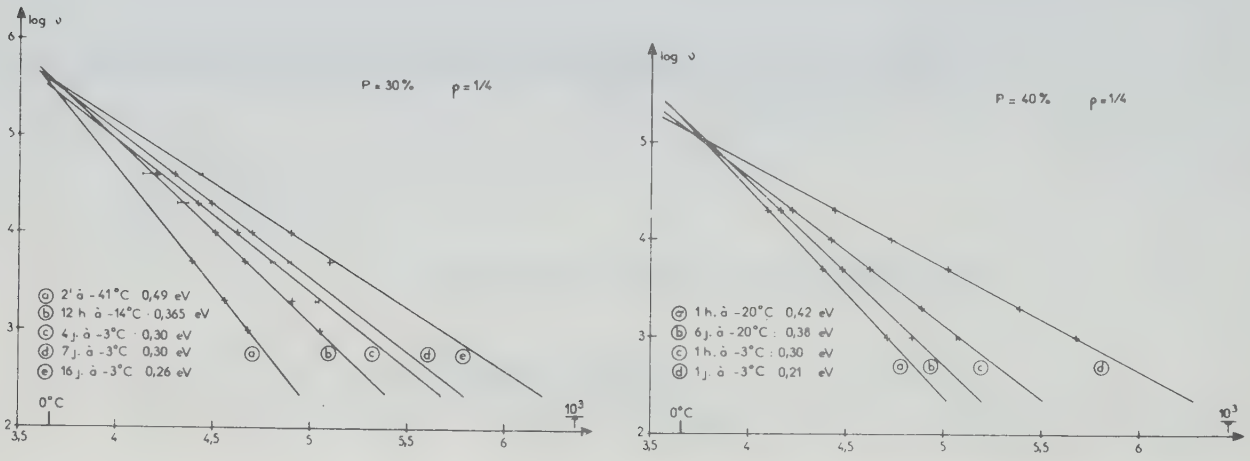
La congélation intervient vers -41°C pour les émulsions de fraction massique inférieure à 50 % . L'étude, par analyse thermique différentielle, des émulsions obtenues par centrifugation permet de mettre en évidence deux pics de congélation relatifs à l'eau, l'un très important vers -14°C l'autre moins important vers -41°C.

L'étude cinétique de l'évolution montre que l'on doit néanmoins distinguer les trois catégories d'émulsions.

2°) COMPORTEMENT DES EMULSIONS DE FRACTION MASSIQUE COMPRISE ENTRE 20 ET 50%.

Les caractéristiques de l'évolution des propriétés diélectriques d'une émulsion de glace de fraction massique P sont comparables à celles des émulsions à 20%.

L'évolution consiste en une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe R(P). Tableaux et Figures IX.

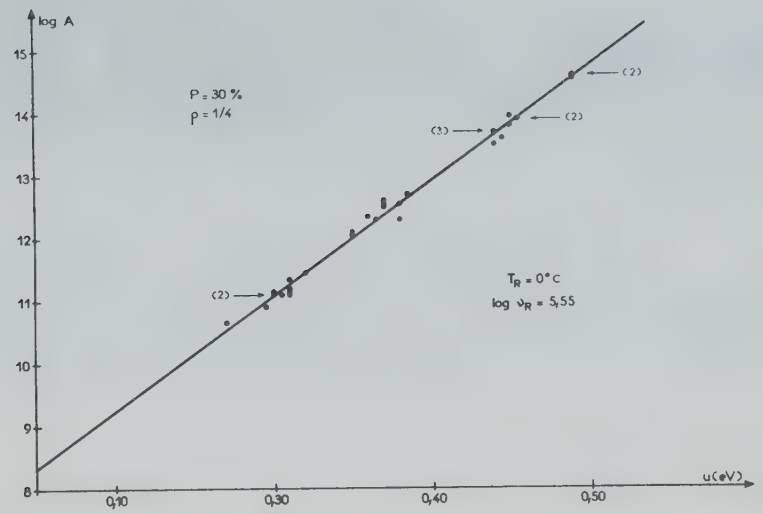


FIGURES IX

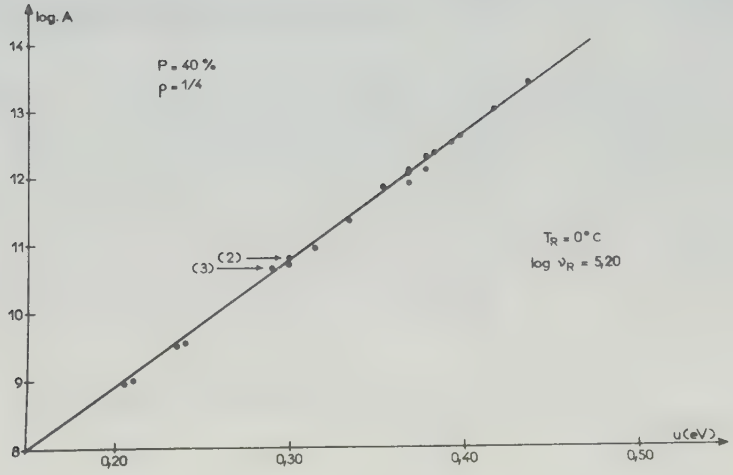
L'abcisse de ce point, indépendante de P , correspond à une température de 0°C environ. Par contre, l'ordonnée de R(P), à savoir log ν_R est une fonction de P .

Dans le diagramme log A , U (Tableaux et Figures X) , les droites d'absorption correspondant à une émulsion de fraction massique donnée, mais à des degrés d'évolution différents sont représentées par des points qui, pour des émulsions de 30 et 40% sont parfaitement alignés et pour les émulsions à 50% appartiennent à une étroite bande du plan délimitée par deux droites parallèles. Toutes les droites précédentes ont la même pente, et leur valeur commune fournit comme température relative aux différents points R(P) $T_R = 273 \pm 5°K$

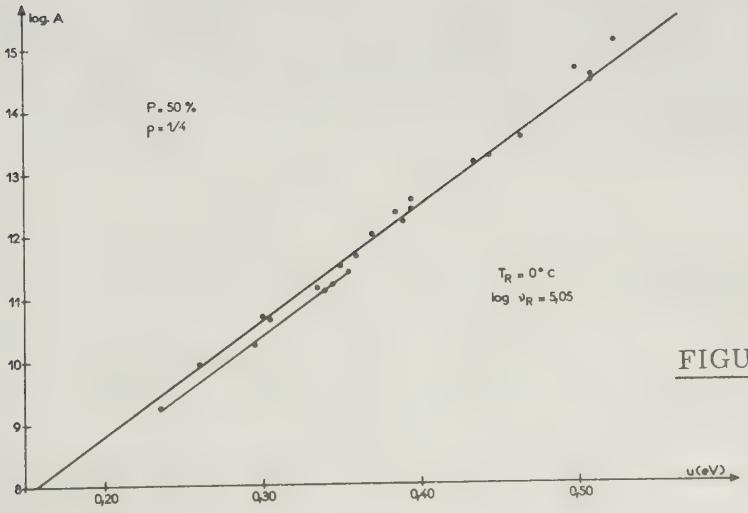
Il est intéressant de noter que, comme pour les émulsions à 20%, l'étude cinétique de l'évolution effectuée sur un même échantillon fournit des droites d'absorption qui passent par un même point très bien défini. La légère dispersion des points expérimentaux observée notamment sur la Figure X, 3 , qui rend compte de l'étendue des zones de convergence des droites d'absorption des Figures IX, doit être attribuée en grande partie au fait qu'il est impossible de réaliser des émulsions rigoureusement identiques entre elles.



(1)



(2)



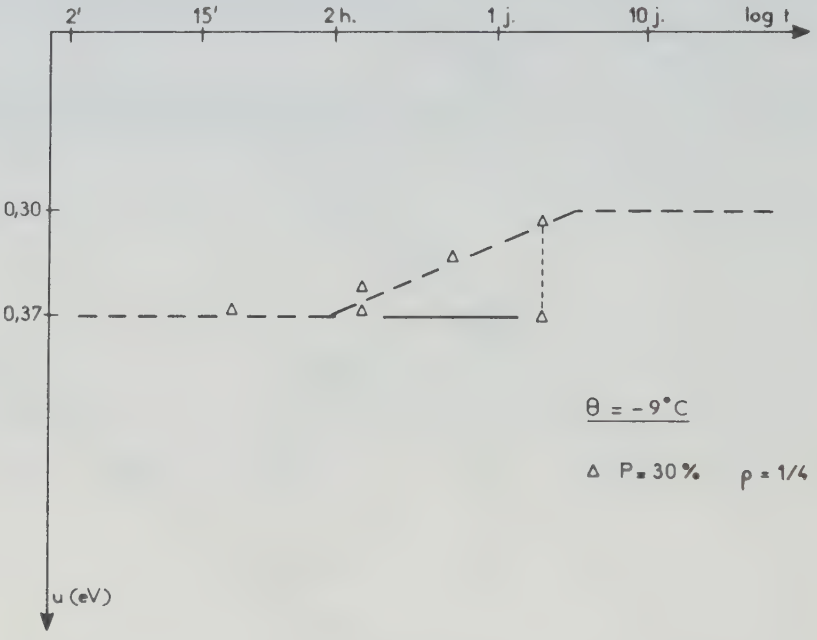
(3)

FIGURES X

On retrouve, au cours de l'évolution, des valeurs plus probables de l'énergie d'activation qui correspondent à des paliers de la cinétique. C'est la raison pour laquelle on observe, sur les figures X, des points expérimentaux groupés précisément au voisinage de ces valeurs plus probables de U . Ces valeurs plus probables de U sont celles qui ont été mises en évidence pour les émulsions à 20 %.

Il ne semble pas que la vitesse d'évolution dépende de P , ainsi que celà ressort des Figures 9 et 10 données à titre d'exemple. On a reporté sur la Figure 9 les points expérimentaux relatifs à une émulsion à 30 % conservée à -9°C .

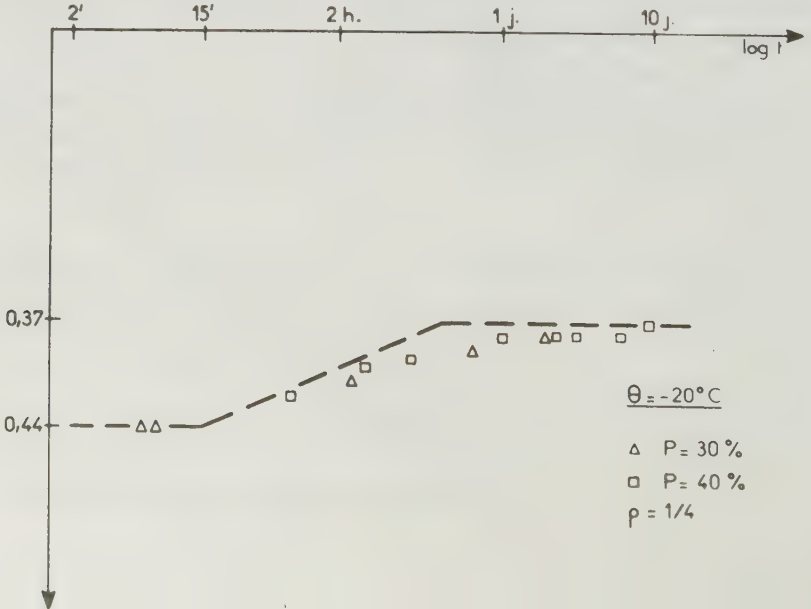
FIGURE 9



On constate que ces points sont répartis sur la courbe d'évolution déterminée pour des émulsions à 20 %.

De même, les points reportés sur la Figure 10 , relatifs à des émulsions à 30 % et 40 % conservées à -20°C sont situés au voisinage de la courbe d'évolution tracée pour les émulsions à 20 % .

FIGURE 10



On constate, enfin, que le quotient $\varepsilon''_m / \varepsilon'_m$ ne dépend pas beaucoup de la fréquence, de la température ainsi que du degré d'évolution, ce qui est également le cas pour les émulsions à 20 %. Par contre ce quotient dépend de P.

3°) EMULSIONS A 5 ET 10 %.

L'évolution des émulsions à 5 % est comparable à celle des émulsions de fraction massique $P \geqslant 20\,\%$, tant que la température de conservation reste suffisamment basse (inférieure à -30°C).

La détermination des énergies d'activation est toutefois peu précise, car l'amplitude de l'absorption étant faible, il est difficile expérimentalement de déceler la position du maximum d'absorption.

Pour des températures de conservation plus élevées (à partir de -20°C pour fixer les idées), l'énergie d'activation continue à décroître au cours du temps, mais il n'est plus possible de définir une cinétique cohérente. L'évolution devient plus rapide et la plus faible valeur de l'énergie d'activation atteinte est de 0,18 eV au lieu de 0,23 eV. En outre, les droites d'absorption semblent converger vers un point qui correspondrait à une température de l'ordre de -40°C, ainsi que le montrent les Tableau et Figure XI.

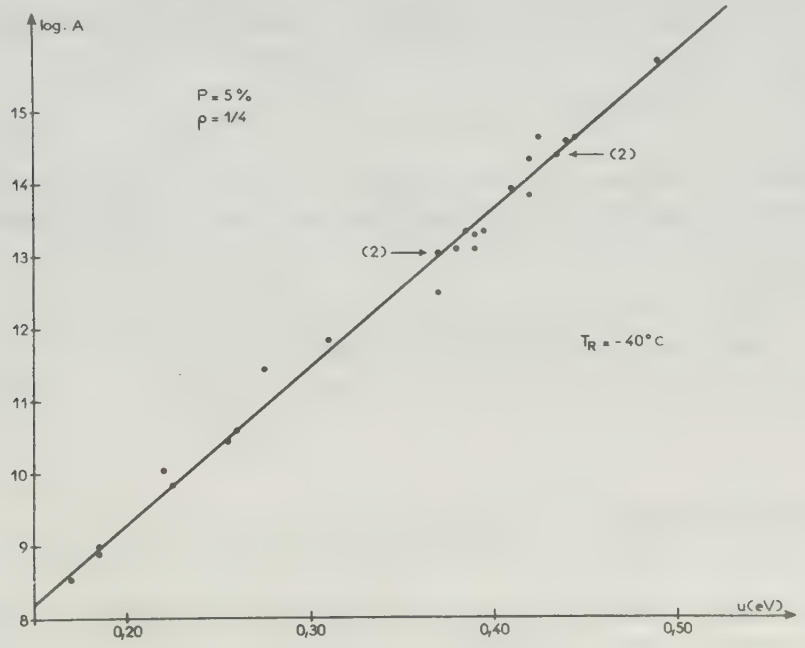


FIGURE XI

Quant aux valeurs de $\varepsilon''_m / \varepsilon'_m$, elles dépendent beaucoup de la fréquence et de la température ainsi qu'on le voit aux Tableaux IX.

Les émulsions à 10 % ont un comportement intermédiaire entre celui des émulsions à 20 % et à 5 % . L'évolution se traduit par une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe dont l'abcisse correspond encore à 0°C , sous réserve toutefois que la température de conservation n'excède pas -10°C environ.

Pour des températures plus élevées, de l'ordre de -3°C par exemple, il est fréquent que l'évolution normale soit interrompue par l'apparition anarchique de droites correspondant à de faibles énergies et dont le prolongement ne passe plus par le point de convergence ainsi que le montrent les Tableau et Figure XII .

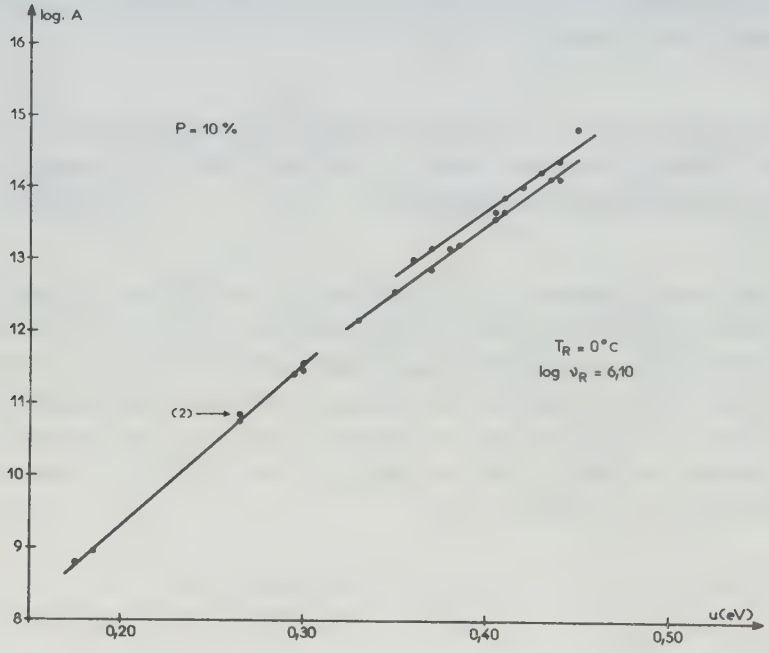


FIGURE XII

On note, en outre, que les variations de $\varepsilon''_m / \varepsilon'_m$ en fonction de ν et de T sont moins importantes que pour les émulsions à 5 % (Tableaux IX).

4°) EMULSIONS A 70 ET 80 %.

Ce qui caractérise le comportement de ces émulsions, c'est la diminution rapide de l'énergie d'activation qui se fixe à 0, 23 eV pendant un certain temps. Pour fixer les idées, cette valeur est atteinte au bout de 20 heures d'évolution à -10°C .

C. INFLUENCE DU SUPPORT EMULSIONNANT.

Les résultats rapportés dans les paragraphes II A et II B sont relatifs à des émulsions de glace de différentes fractions massiques, le support émulsionnant ayant la même composition ($\rho = 1/4$).

Il nous reste à examiner l'influence éventuelle de la composition du support émulsionnant.

Notons, en effet, qu'une émulsion est en réalité un système à trois phases : une phase continue constituée par le support huileux, la phase aqueuse dispersée et une phase superficielle dont la structure, très complexe, dépend fortement des intéractions entre les molécules d'eau et celles de l'agent émulsifiant, à savoir la lanoline.

On est ainsi conduit à introduire, pour tenir compte de ces intéractions, le paramètre $\mu = m_E / m_L$ représentant le quotient des masses d'eau et de lanoline entrant dans la composition de l'émulsion.

P , ρ et μ ne sont pas indépendants. Il est facile de montrer que :

$$\frac{P}{1 - P} = \rho \cdot \mu$$

Pour les émulsions étudiées aux paragraphes II A et II B , pour lesquelles $\rho = 1/4$, la valeur de μ passe de 1/5 environ à 4 lorsque P est compris entre 5 et 50 %.

Dans ce qui suit, nous allons tenter de dégager l'influence de μ à P constant, puis l'influence de P à μ constant.

1°) INFLUENCE DE μ A P CONSTANT.

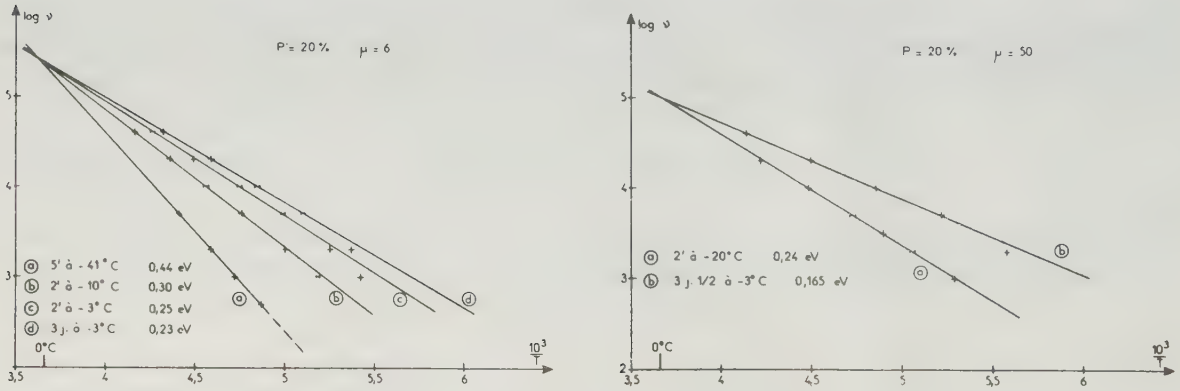
L'étude détaillée de l'évolution ayant porté sur des émulsions à 20 % , c'est pour de telles émulsions que nous avons étudié l'influence de μ .

Nous avons donné à ce paramètre des valeurs comprises entre 1 et 100 , ce qui correspond à des valeurs de ρ comprises entre 1/4 et 1/400.

La granulométrie de l'émulsion dépend fortement de μ . Le diamètre moyen des gouttes est d'autant plus grand que μ a une valeur plus élevée. Pour les valeurs de μ supérieures à 50, le diamètre des plus grosses gouttes peut dépasser 50 microns. L'étude des émulsions $\mu > 50$, par analyse thermique différentielle, fournit deux pics de congélation dus à l'eau vers -33°C et -41°C respectivement.

Pour les émulsions $\mu < 30$, pour lesquelles le diamètre des plus grosses gouttes n'excède pas 30 microns, la congélation intervient vers -41°C .

L'évolution des propriétés diélectriques de chacune de ces émulsions est encore caractérisée par une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe R (μ) . Tableaux et Figures XIII.



FIGURES XIII

L'abscisse commune à tous les points R (μ) correspond à une température très voisine de 0°C (à $\pm$ 2°C près). La valeur de leur ordonnée $\log \nu_R$ décroît et passe de 6 à 5 environ lorsque μ varie de 1 à 100 (Figure 11).

La cinétique de l'évolution est d'autant plus rapide que les valeurs de μ sont plus importantes. Elle met en jeu les mêmes valeurs plus probables de l'énergie d'activation que celles définies au paragraphe II A . En outre la

grande rapidité de l'évolution pour les valeurs élevées de μ (supérieures à 50) permet de mettre en évidence une nouvelle valeur de U de 0,165 eV , la plus basse qu'une expérimentation systématique nous ait permis d'obtenir jusqu'ici.

On constate enfin que les valeurs de $\varepsilon''_m / \varepsilon'_m$ ne dépendent pas de μ .

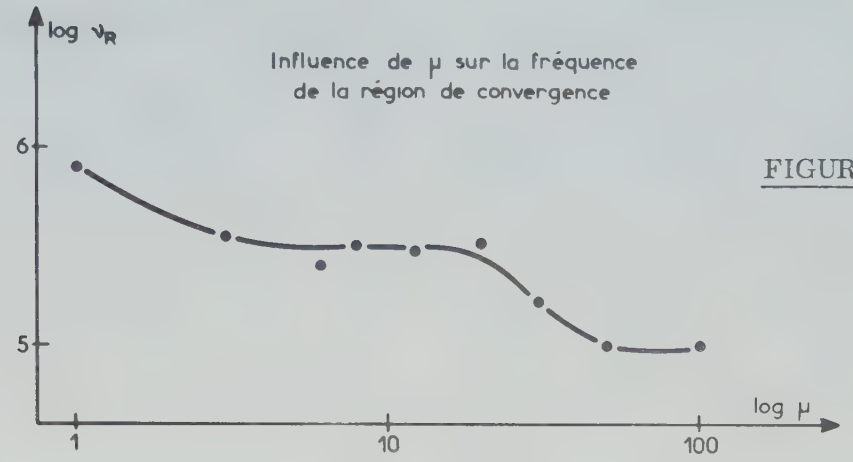


FIGURE 11

2°) INFLUENCE DE P A μ CONSTANT.

L'étude détaillée de l'évolution des émulsions à 20% était relative à une valeur de $\mu = 1$.

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement d'une émulsion de caractéristiques P = 5% $\mu = 1$ pour laquelle $\rho = 1/19$. Le choix de cette valeur de P est motivé par le comportement anormal observé pour les émulsions P = 5% $\rho = 1/4$, précisément imputable, ainsi que nous allons le voir à la faible valeur de μ , à savoir $\mu \neq 1/5$.

On observe une évolution en tous points comparable pour les émulsions à 5 et 20% , $\mu = 1$ ainsi que le montrent les Tableau et Figure XIV , 1 .

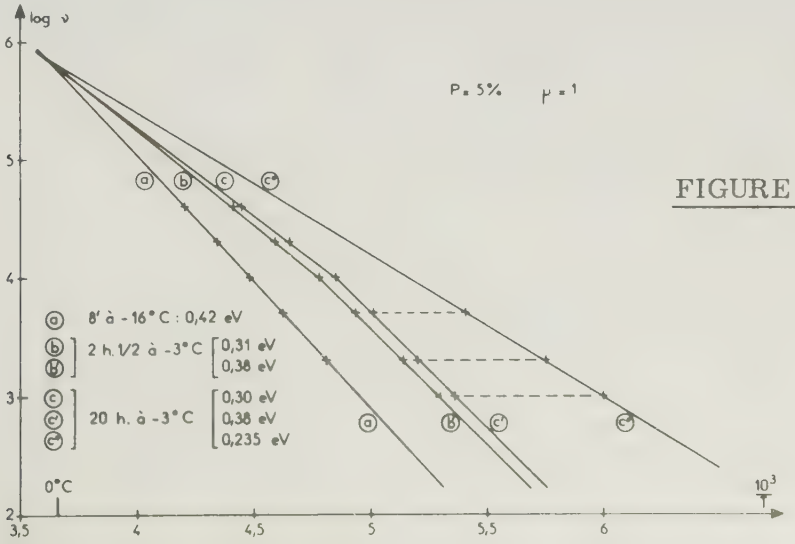
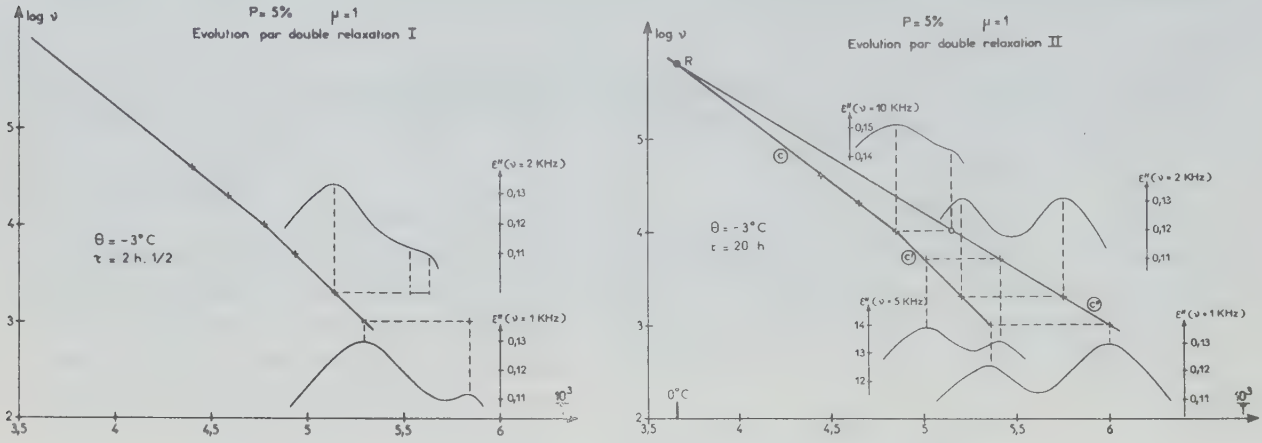


FIGURE XIV (1)

On constate, en outre, que le passage de 0,30 eV à 0,23 eV s'effectue par l'intermédiaire d'une seconde relaxation à 0,23 eV qui s'établit progressivement au cours du temps au détriment de la relaxation correspondant à 0,30 eV (Tableau et Figures XIV, 2).



FIGURES XIV (2)

Pour terminer, il est important de noter que $\varepsilon''_m / \varepsilon'_m$ est indépendant de la fréquence et de la température, contrairement au cas des émulsions P = 5 % $\mu \neq 1/5$ sous réserve, bien entendu, qu'il n'y ait pas de phénomène de double relaxation.

T A B L E A U X

TABLEAUX I

DETECTION DE LA CONGELATION D'UNE EMULSION D'EAU PAR ANALYSE DIELECTRIQUE

P = 20 % ρ = 1/4

a - refroidissement

T° C	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	ε'	ε''	T° C	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	ε'	ε''
+ 6	3,58	4,905	-	- 33,5	4,175	4,79	-
+ 3	3,625	4,89	-	- 35	4,20	4,805	-
+ 1	3,65	4,875	-	- 37	4,235	4,815	-
- 1	3,675	4,86	-	- 39	4,27	4,835	-
- 4	3,715	4,84	-	- 40	4,295	4,825	0,017
- 6	3,74	4,825	-	- 42	4,33	3,69	0,645
- 8	3,77	4,81	-	- 43	4,35	3,02	0,76
- 9,5	3,79	4,795	-	- 44	4,365	2,93	0,725
- 12	3,825	4,785	-	- 46	4,405	2,785	0,645
- 14,5	3,865	4,78	-	- 47,5	4,43	2,705	0,59
- 15,5	3,885	4,775	-	- 48,5	4,455	2,615	0,515
- 18	3,915	4,77	-	- 50	4,48	2,565	0,485
- 19,5	3,945	4,765	-	- 51,5	4,515	2,51	0,415
- 21,5	3,975	4,76	-	- 53	4,545	2,465	0,355
- 24	4,01	4,76	-	- 55	4,575	2,42	0,295
- 26,5	4,05	4,765	-	- 57,5	4,655	2,365	0,21
- 29	4,095	4,77	-	- 59	4,675	2,345	0,175
- 31,5	4,14	4,78	-	- 60,5	4,705	2,325	0,135

b - réchauffement

T ° C	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	ε'	ε''	T ° C	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	ε'	ε''
- 58.5	4,66	2,335	0,155	- 31,5	4,135	3,68	0,84
- 56,5	4,615	2,255	0,20	- 30	4,115	3,78	0.83
- 54,5	4,575	2 39	0,255	- 28	4,085	3,96	0,785
- 53	4,545	2,425	0,31	- 27	4,06	4,03	0,76
- 52	4,52	2,45	0,345	- 25	4,03	4,18	0,695
- 46,5	4,415	2,635	0,545	- 22,5	3,99	4,30	0,65
- 44	4,365	2,755	0,635	- 21	3,965	4,375	0,595
- 42	4,33	2,87	0,70	- 19,5	3,945	4,445	0,55
- 39,5	4,28	3,025	0,775	- 18,5	3,925	4,505	0,51
- 38,5	4,26	3,125	0,805	- 16,5	3,895	4,57	0,455
- 36,5	4,225	3,295	0,835	- 15,5	3,88	4,615	0,435
- 35	4,195	3,41	0,845	- 14	3,86	4,655	0,425
- 32,5	4,155	3,565	0,845				

TABLEAU II

RELAXATION DIELECTRIQUE D'UNE EMULSION
DE GLACE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

P = 20 % $\rho = 1/4$ $\nu = 5$ KHz

T° C	$\frac{10^3}{T}$ °K^{-1}	ε'	ε''	T° C	$\frac{10^3}{T}$ °K^{-1}	ε'	ε''
- 14,5	3 865	4,31	0 36	- 49	4,46	2,83	0,64
- 17	3,905	4,27	0,38	- 51	4,505	2,74	0,59
- 20,5	3,96	4,20	0,41	- 56	4,60	2,55	0,44
- 23	4,0	4,13	0,45	- 59	4,675	2,46	0,33
- 27,5	4,075	4,01	0,52	- 60	4,69	0,43	0,29
- 30,5	4,12	3,90	0,58	- 62	4,735	2,40	0,25
- 33	4,17	3,79	0,63	- 63	4,765	2,39	0,22
- 37	4,235	3,65	0,70	- 65,5	4,815	2,37	0,18
- 38,5	4,265	3,52	0,72	- 69,5	4,91	2,35	0,12
- 42	4,33	3,31	0,75	- 72,5	4,985	2,34	0,08
- 44	4,365	3,17	0,74	- 75,5	5,06	2,33	0,06
- 45,5	4,39	3,05	0,72	- 78	5,13	2,33	0,05
- 47,5	4,43	2,94	0,69				

TABLEAU III

RELAXATION DIELECTRIQUE D'UNE EMULSION
DE GLACE EN FONCTION DE LA FREQUENCE

P = 20 % ρ = 1/4

Pont de précision

ν en KHz	T = - 47,5° C ε'	T = - 47,5° C ε''	T = - 67,5° C ε'	T = - 67,5° C ε''
0 1	4,78	0,26	4,0	0,75
0,2	4,70	0.40	3,61	0,84
0,3	4,605	0,51	3,35	0,84
0,5	4,435	0,625	3,05	0,755
0,7	4,275	0,71	2,87	0,675
1	4,085	0,785	2,71	0,58
2	3 64	0,865	2,505	0,375
3	3,365	0,86	2,47	0,28
5	3,05	0,775	2,395	0,18
7	2,86	0,695	2,375	0,135
10			4,365	0,10
20	2,49	0,405	2,345	0,065
50	2,40	0,18	2,345	0,02
100	2,365	0,10	2,34	0,01
200	2,34	0,055	2,33	0,05
300	2,33	0,04	2,32	0,05
500	2,335	0,01		
1 000	2 375	0,01		

TABLEAU IV

P = 20 % ρ = 1/4

	ν KHz	T °C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	$\nu . Rm_{10^6\Omega}$. Hz	Cm_{pF}	$\frac{1}{Rm . Cm . \omega}$
- a -	3	-54	3,48	4,56	1 060	675	0,22
15 minutes à -50°C	2	-57	3,30	4,63	1 065	670	0,22
u = 0,51 eV	1	-63,5	3,0	4,75	1 060	675	0,22
log A = 15,25	0,5	-72	2,70	4,97	1 055	670	0,225
	0,2	-74,5	2,30	5,03	1 160	670	0,205
- b -	40	-37,5	4,60	4,24		620	
24 heures à -3°C	20	-44,5	4,30	4,37	1 260	620	0,205
	10	-51	4,0	4,50	1 280	620	0,20
u = 0,44 eV	5	-58	3,70	4,65	1 265	630	0,20
log A = 14,0	2	-66	3,30	4,83	1 280	625	0,20
	1	-71,5	3,0	4,96	1 270	620	0,20
- c -	40	-39,5	4,60	4,28		770	
12 jours à -30°C	20	-47,5	4,30	4,43	1 050	770	0,20
	10	-54	4,0	4,56	1 070	770	0,195
u = 0,40 eV	5	-61	3,70	4,72	1 105	765	0,19
log A = 13,25	2	-69,5	3,30	4,91	1 160	765	0,18
	1	-75	3,0	5,05	1 170	770	0,18
- d -	40	-40,5	4,60	4,30			
18 heures à -20°C	20	-50	4,30	4,46	1 180	690	0,195
	10	-56,5	4,0	4,62	1 205	685	0,195
u = 0,37 eV	5	-64	3,70	4,78	1 255	685	0,185
log A = 12,65	2	-73	3,30	4,99	1 325	680	0,175
	1	-79	3,0	5,15	1 360	680	0,17
- e -	20	-56,5	4,30	4,62	1 950	555	0,15
20 jours à -14°C	10	-64,5	4,0	4,80	1 750	560	0,165
	5	-72,5	3,70	4,98	1 730	560	0,165
u = 0,34 eV	2	-81,5	3,30	5,22	1 770	560	0,16
log A = 12,20	1	-84	3,0	5,29	1 810	575	0,155
- f -	40	-49,5	4,60	4,44 4,48	1 450	605	0,18
14 jours à -3°C	20	-58	4,30	4,64 4,66	1 405	605	0,19
	10	-67	4,0	4,85	1 440	610	0,18
u = 0,30 eV	5	-75	3,70	5,05	1 545	610	0,17
log A = 11,85	2	-85	3,30	5,30 5,32	1 780	615	0,145
	1	-90	3,0	5,47	1 800	620	0,14
- g -	5	-90	3,7	5,46	1 280	650	0,195
5 jours à -3°C	2	-100,5	3,3	5,80	1 340	635	0,19
u = 0,35 eV	1	-107,5	3,0	6,04	1 350	635	0,19
log A = 10,20							

TABLEAU V

P = 20 % ρ = 1/4

u(ev)	log A	u(ev)	log A	u(ev)	log A
0, 51	15, 40	0, 42	13, 70	0, 34	12, 25
0, 51	15, 25	0, 415	13, 60	0, 33	12, 0
0, 51	15, 20	0, 41	13, 55	0, 35	11, 90
0, 465	14, 25	0, 405	13, 35	0, 325	11, 90
0, 445	14, 10	0, 40	13, 30	0, 32	11, 70
0, 445	14, 10	0, 39	13, 10	0, 31	11, 45
0, 445	14, 05	0, 385	13, 15	0, 305	11, 40
0, 445	13, 90	0, 38	12, 70	0, 30	11, 55
0, 445	13, 85	0, 375	13, 0	0, 30	11, 45
0, 44	14, 20	0, 375	12, 70	0, 30	11, 40
0, 44	14, 0	0, 37	12, 90	0, 30	11, 35
0, 44	13, 95	0, 37	12, 85	0, 30	11, 35
0, 435	14, 0	0, 37	12, 65	0, 235	11, 20
0, 435	13, 30	0, 365	12, 55	0, 23	10, 05
0, 43	13, 75	0, 36	12, 60	0, 22	10, 10
0, 42	13, 70	0, 355	12, 55		

TABLEAU VI

P = 20 % ρ = 1/4

Double relaxation

	ν KHz	T° C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	ν. Rm 10^6 Ω Hz	Cm pF	$\frac{1}{Rm.Cm.\omega}$
5 jours à -3° C	40	- 53	4, 60	4, 52 4, 56	1 170	735	
- a -	20	- 61	4, 30	4, 70 4, 74	1 235	735	0, 185
u = 0, 30 eV	10	- 66	4, 0	4, 83	1 235	740	0, 175
- b -	5	- 90	3, 70	5, 46	1 285	645	0, 19
u = 0, 235 eV	2	-100, 5	3, 30	5, 80	1 340	635	0, 19
	1	-107, 5	3, 0	6, 04	1 350	635	0, 19
12 jours à -3° C	40	- 55	4, 60	4, 58		575	
- a -	20	- 64 à - 71	4, 30	4, 78 4, 94	1 540	575 à 530	
u = 0, 30 eV	10	- 81	4, 0	5, 20	1 570	520	0, 195
- b -	5	- 91	3, 70	5, 49	1 635	510	0, 19
u 0, 23 eV	2	-101	3, 30	5, 81	1 710	510	0, 185
	1	-107, 5	3, 0	6, 04	1 730	510	0, 18

TABLEAU VII

P = 20 % ρ = 1/4

Discontinuité de pente

15 jours à -12°C	ν KHz	T°C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	ν.Rm 10^6 Ω Hz	Cm pF	$\frac{1}{Rm.Cm.\omega}$
u = 0,30 eV	40	- 50	4,60	4,45 4,53		630	
	20	- 59	4,30	4,66 4,69	1330	625	0,19
	10	- 67,5	4,0	4,85 4,89	1380	625	0,185
u = 0,37 eV	5	- 76	3,70	5,06 5,09	1460	625	0,175
	2	- 84,5	3,30	5,30	1600	630	0,16
	1	- 89,5	3,0	5,44 5,46	1690	635	0,15
	0,5	- 95	2,70	5,61	1830	640	0,135
	0,2	- 101,5	2,30	5,80 5,85	1980		

TABLEAU VIII

P = 20 % $\rho = 1/4$

Double relaxation avec discontinuité de pente

7 jours à -3°C	ν KHz	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	$\nu . Rm\ 10^6\ \Omega\ Hz$	Cm_{pF}	$\frac{1}{Rm.Cm.\omega}$
- a -	50	4,70	4 36		635	
	20	4,30	4,64 4,68	2 010	635	0,125
u = 0,30 eV	10	4,0	4,81 4,81	2 000	640	0,125
	5	3,70	4.98	2 010	650	0,12
- b -	2	3,30	5,14 5,18	2 170	660	0,11
	1	3,0	5,28 5,30	2 670	675	0,09
	0,5	2,70	5,40 5,44	2 370	680	0,10
u' = 0,44 eV	0,2	2,70	5,60	1 920	695	0,12
	0,1	2,0	5,72 5,75	1 500	695	0,15
- c -	10	4,0	5,26	2 000	560	0,14
u = 0,22 eV	5	3,70	5,54	1 900	550	0,15
	2	3,30	5,86	1 840	545	0,16
- d -	1	3,0	6,06	1 825	545	0,16
	0,5	2,70	6,26	1 870	545	0,155
u' = 0,29 eV	0,2	2,30	6,55	1 900	545	0,155

TABLEAUX IX

' - a -

P = 30 % ρ = 1/4

	ν KHz	T °C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	$\nu . Rm$ $10^6 \Omega . Hz$	Cm pF	$\frac{1}{Rm . Cm . \omega}$
- a -	5	-45,5	3,7	4,39	585	850	0,32
2 minutes à -40°C	2	-54	3,3	4,56	590	850	0,32
u 0,49 eV	1	-59,5	3,0	4,68	585	845	0,32
	0,5	-64,5	2,7	4,80	580	845	0,32
- b -	40	-33	4,60	4,13 4,21	615	950	0,285
18 heures à -14°C	20	-43	4,30	4,31 4,37	560	960	0,30
	10	-51,5	4,0	4,51	570	940	0,30
u = 0,365 eV	5	-58,5	3,70	4,66	595	950	0,285
	2	-69,5	3,30	4,91	615	950	0,275
	1	-75	3,0	5,05	640	950	0,265
- c -	40	-35,5	4,60	4,21	660	880	0,275
4 jours à -3°C	20	-46,5	4,30	4,41	640	880	0,285
	10	-56,5	4,0	4,61	615	885	0,295
u = 0,30 eV	5	-64,5	3,70	4,80	650	895	0,275
	2	-74,5	3,30	5,03	710	900	0,25
- d -	40	-40,5	4,60	4,30	650	900	0,275
7 jours à -3°C	20	-50,5	4,30	4,49	620	900	0,285
	10	-60	4,0	4,69	600	910	0,295
u = 0,30 eV	5	-68,5	3,70	4,89	640	915	0,275
	2	-76,5	3,30	5,09	690	935	0,25
- e -	40	-47,5	4,60	4,43	680	880	0,27
16 jours à -3°C	20	-58,5	4,30	4,66	650	880	0,28
u = 0,26 eV	10	-69	4,0	4,90	630	870	0,29
	5	-77	3,70	5,10	675	900	0,265

- b -

P = 40 % $\rho = 1/4$

	ν KHz	T °C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	$\nu . Rm$ $10^6 \Omega . Hz$	Cm pF	$\frac{1}{Rm . Cm . \omega}$
- a - 1 heure à -20°C u = 0,42 eV	20	-28,5	4,30	4,09	340	1 200	0,395
	5	-44,5	3,70	4,38	325	1 225	0,40
	1	-61	3,0	4,71	340	1 200	0,395
- b - 6 jours à -20°C u = 0,38 eV	20	-33	4,30	4,16	340	1 225	0,385
	5	-50	3,70	4,48	345	1 230	0,38
	1	-66,5	3,0	4,84	375	1 225	0,35
- c - 1 heure à -3°C u = 0,30 eV	20	-36	4,30	4,22	375	1 180	0,36
	10	-47	4,0	4,42	365	1 190	0,37
	5	-56,5	3,70	4,62	380	1 170	0,36
	2	-68,5	3,30	4,89	405	1 150	0,345
	1	-76	3,0	5,07	415	1 140	0,34
- d - 1 jour à -3°C u = 0,21 eV	20	-48	4,30	4,44	385	1 160	0,36
	10	-61,5	4,0	4,73	375	1 150	0,37
	5	-74	3,70	5,02	390	1 150	0,36
	2	-87,5	3,30	5,39	425	1 150	0,325
	1	-97	3,0	5,68	445	1 150	0,315

- c -

P = 50 % $\rho = 1/4$

	ν_{KHz}	T °C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	$\nu . Rm_{10^6 \Omega . Hz}$	Cm_{pF}	$\frac{1}{Rm . Cm . \omega}$
- a -							
21 heures à -40°C	2	-44,5	3,30	4,37	200	1 530	0,52
u = 0,50 eV	1	-50,5	3,0	4,49	195	1 530	0,535
	0,5	-56	2,7	4,61	190	1 530	0,55
- b -							
	20	-24,5	4,30	4,02	200	1 730	0,465
5 minutes à -12°C	10	-33	4,0	4,16	205	1 730	0,455
	5	-41	3,70	4,31	210	1 730	0,445
u = 0,43 eV	2	-50	3,30	4,48	215	1 730	0,43
	1	-56,5	3,0	4,62	220	1 700	0,42
- c -							
	20	-30,5	4,30	4,12	200	1 740	0,46
10 heures à -20°C	10	-40	4,0	4,29	200	1 740	0,46
	5	-48,5	3,70	4,45	205	1 720	0,455
u = 0,37 eV	2	-59	3,30	4,67	225	1 660	0,43
	1	-66	3,0	4,83	230	1 660	0,42
- d -							
	20	-30,5	4,30	4,11 4,14	185	1 830	0,47
21 heures à -3°C	10	-37	4,0	4,23	190	1 830	0,46
	5	-52	3,70	4,52	200	1 850	0,43
u = 0,30 eV	2	-63,5	3,30	4,76 4,78	215	1 880	0,40
- e -							
	20	-34,5	4,30	4,19	165	2 070	0,47
15 jours à -3°C	10	-48,5	4,0	4,45	175	2 050	0,45
	5	-60,5	3,70	4,70	185	2 060	0,43
u = 0,235 eV	2	-73	3,30	5,0	205	2 050	0,39
	1	-79	3,0	5,15	230	2 080	0,33

- d -

P = 5 % ρ = 1/4

	ν KHz	T °C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	$\nu . Rm$ $10^6 \Omega . Hz$	Cm pF	$\frac{1}{Rm . Cm . \omega}$
- a - 24 heures à -40°C	40	-49	4,60	4,46	3100	445	0,115
	20	-55	4,30	4,56 4,62	4250	445	0,085
	10	-62	4,0	4,73 4,76	5420	445	0,065
u = 0,44 eV	5	-67,5	3,70	4,86	6570	445	0,055
	2	-73,5 -77	3,30	5,01 5,09	7350	445	0,05
- b - 46 heures à -16°C	40	-52	4,60	4,52	2250	480	0,15
	20	-60	4,30	4,66 4,72	3300	480	0,10
	10	-67	4,0	4,85	4550	480	0,075
u = 0,37 eV	5	-73	3,70	5,0	5930	480	0,055
	2	-81,5	3,30	5,22	7200	485	0,05
- c - 3 jours à -9°C	40	-57	4,60	4,62 4,64	2400	425	0,155
	20	-67	4,30	4,84 4,87	3550	425	0,105
	10	-76	4,0	5,05 5,09	4860	435	0,07
u = 0,255 eV	5	-86	3,70	5,32 5,37	6600	430	0,055
	2	-96	3,30	5,60 5,67	7900	430	0,05
- d - 8 jours à -9°C	40	-57	4,60	4,60 4,66	2400	425	0,155
	20	-70,5	4,30	4,91 4,96	3200	425	0,115
u = 0,185 eV	10	-83	4,0	5,24 5,27	4960	422	0,07

- e -

P = 10 % $\rho = 1/4$

	ν KHz	T °C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	$\nu . Rm$ 10^6 Ω. Hz	Cm pF	$\frac{1}{Rm . Cm . \omega}$
- a -							
6 h. 30 à -40°C	20	-48	4, 30	4, 44	1 920	580	0, 14
	10	-54, 5	4, 0	4, 57	2 220	580	0, 125
u = 0, 44 eV	5	-61	3, 70	4, 71	2 460	575	0, 115
	2	-68, 5	3, 30	4, 89	2 680	575	0, 10
- b -							
18 heures à -16°C	40	-48, 5	4, 60	4, 45	1 800	545	0, 16
	20	-56, 5	4, 30	4, 61	2 250	545	0, 13
	10	-63	4, 0	4, 76	2 660	545	0, 11
u = 0, 38 eV	5	-70, 5	3, 70	4, 93	3 040	545	0, 095
	2	-77, 5	3, 30	5, 11	3 450	545	0, 085
- c -							
10 minutes à - 6°C	40	-52, 5	4, 60	4,50 4,57	1 600	495	0, 20
	20	-61	4, 30	4,68 4,75	2 200	495	0, 145
u = 0, 30 eV	10	-70	4, 0	4,89 4,94	2 840	495	0, 115
	5	-77, 5	3, 70	5,09 5, 14	3 480	495	0, 095
- d -							
44 heures à - 3°C	40	-58	4, 60	4,61 4,69	4 150	510	0, 075
	20	-71	4, 30	4,94 4,96	3 800	505	0, 085
u = 0, 19 eV	10	-83, 5	4, 0	5, 28	3 720	495	0, 085
	5	-86, 5	3, 70	5, 36	3 800	490	0, 085

TABLEAUX X

- a -

P = 30 % ρ = 1/4

u(ev)	log A	u(ev)	log A	u(ev)	log A
0, 49	14, 60	0, 38	12, 55	0, 31	11, 35
0, 49	14, 60	0, 38	12, 30	0, 31	11, 20
0, 49	14, 55	0, 37	12, 60	0, 31	11, 20
0, 455	13, 90	0, 37	12, 55	0, 31	11, 15
0, 455	13, 90	0, 37	12, 50	0, 31	11, 10
0, 45	13, 95	0, 365	12, 30	0, 305	11, 10
0, 45	13, 80	0, 365	12, 30	0, 30	11, 15
0, 445	13, 60	0, 36	12, 35	0, 30	11, 10
0, 44	13, 70	0, 35	12, 10	0, 30	11, 10
0, 44	13, 70	0, 35	12, 05	0, 295	10, 90
0, 44	13, 50	0, 32	11, 45	0, 27	10, 65
0, 385	12, 70				

- b -

P = 40 % ρ = 1/4

0, 44	13, 40	0, 37	12, 05	0, 29	10, 65
0, 42	13, 0	0, 37	11, 90	0, 29	10, 65
0, 40	12, 60	0, 355	11, 85	0, 29	10, 65
0, 395	12, 50	0, 335	11, 35	0, 24	9, 55
0, 385	12, 35	0, 315	10, 95	0, 235	9, 50
0, 38	12, 30	0, 30	10, 80	0, 21	9, 0
0, 38	12, 10	0, 30	10, 80	0, 205	8, 95
0, 37	12, 10	0, 30	10, 70		

- c -

P = 50 % ρ = 1/4

0, 52	15, 1	0, 395	12, 40	0, 34	11, 10
0, 51	14, 55	0, 39	12, 20	0, 335	11, 15
0, 51	14, 45	0, 385	12, 35	0, 305	10, 65
0, 50	14, 65	0, 37	12, 0	0, 30	10, 70
0, 465	13, 55	0, 36	11, 65	0, 295	10, 25
0, 445	13, 25	0, 355	11, 40	0, 26	9, 95
0, 435	13, 15	0, 35	11, 50	0, 235	9, 25
0, 395	12, 55	0, 345	11, 20		

TABLEAU XI

P = 5 % ρ = 1/4

u(ev)	log A	u(ev)	log A	u(ev)	log A
0,49	15,70	0,42	14,35	0,37	12,50
0,445	14,65	0,42	13,85	0,31	11,85
0,44	14,60	0,41	13,95	0,275	11,45
0 435	14,40	0,395	13,35	0 26	10,60
0,435	14,40	0,39	13,30	0,255	10,46
0,435	14,40	0,39	13,10	0,225	9,85
0,435	14 40	0,385	13,35	0,22	10,05
0,435	14,40	0,38	13,10	0,185	9,0
0,435	14,40	0,37	13,05	0,185	8,90
0,425	14,65	0,37	13,05	0,17	8,55

TABLEAU XII

P = 10 % ρ = 1/4

u(ev)	log A	u(ev)	log A	u(ev)	log A
0,45	14,80	0,405	13,55	0,30	11,55
0,44	14,35	0,385	13,20	0,30	11,45
0,44	14,10	0,38	13,15	0,295	11,40
0,435	14,10	0,37	13,15	0,265	10,85
0,43	14,20	0,37	12,85	0,265	10,85
0,42	14,0	0,36	13,0	0,265	10,75
0,41	13,85	0,35	12,55	0 185	8,95
0,41	13,65	0,33	12,15	0,175	8,80
0,405	13,65				

TABLEAUX XIII

- a -

P = 20 % μ = 6

	ν KHz	T°C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	ν . Rm $10^6 \Omega$ Hz	Cm_{pF}	$\frac{1}{Rm.Cm.\omega}$
- a -	5	- 46, 5	3, 70	4, 41	1 410	550	0, 205
5 minutes à -40° C	2	- 55	3, 30	4, 59	1 420	550	0, 205
u = 0, 44 eV	1	- 61	3, 0	4, 72	1 410	550	0, 205
	0, 5	- 67, 5	2, 70	4, 87	1 410	550	0, 205
- b -	40	- 33	4, 60	4, 16	1 540	545	0, 19
	20	- 43, 5	4, 60	4, 36	1 480	550	0, 20
2 minutes à -10° C	10	- 54	4, 0	4, 56	1 420	550	0, 205
	5	- 63	3, 70	4, 76	1 460	550	0, 20
u = 0, 30 eV	2	- 73	3, 30	5, 0	1 520	550	0, 195
	1	- 80	3, 0	5, 18	1 550	550	0, 19
- c -	40	- 38, 5	4, 60	4, 25 4, 27	1 470	545	0, 20
	20	- 50, 5	4, 30	4, 49	1 420	545	0, 205
2 minutes à -3° C	10	- 62	4, 0	4, 74 4, 76	1 420	550	0, 205
	5	- 72, 5	3, 70	4, 98 5, 0	1 470	560	0, 20
u = 0, 25 eV	2	- 82, 5	3, 30	5, 25	1 580	565	0, 18
	1	- 88, 5	3, 0	5, 42	1 710		
- d -	40	-42	4, 60	4, 32	1 550	540	0, 19
	20	- 55	4, 30	4, 59	1 470	540	0, 20
3 jours à -3°C	10	- 66	4, 0	4, 84 4, 86	1 470	545	0, 20
	5	- 77	3, 70	5, 10	1 550	545	0, 19
u = 0, 23 eV	2	- 87	3, 30	5, 37	1 760	550	0, 17

- b -

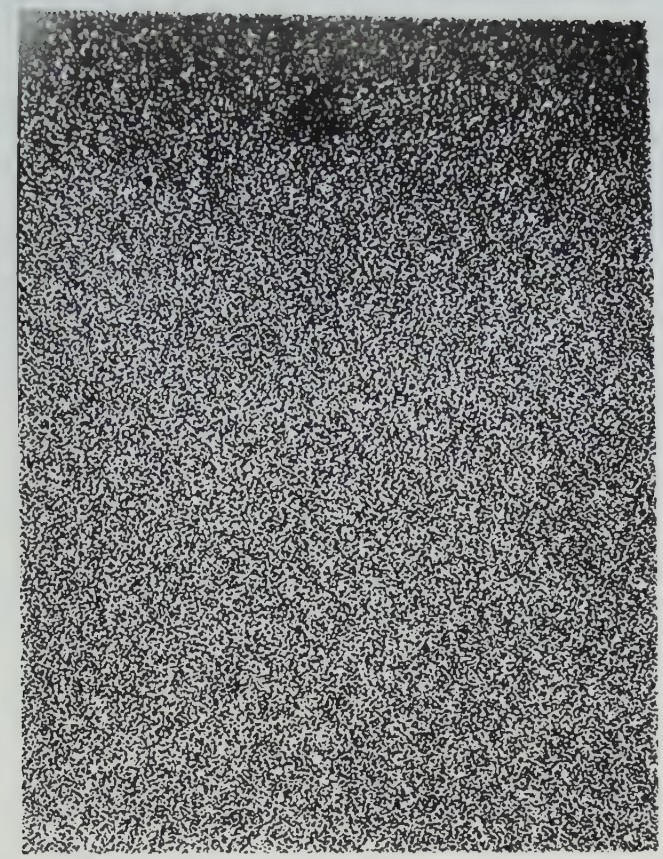
P = 20 % μ = 50

- a -	20	- 36, 5	4, 30	4, 22	1 310	625	0, 195
	10	- 50, 5	4, 0	4, 49	1 250	630	0, 20
2 minutes à -20° C	5	- 62	3, 70	4, 73	1 250	645	0, 20
	3, 16	- 69, 5	3, 50	4, 90	1 265	650	0, 195
u 0, 44 eV	2	- 75, 5	3, 30	5, 06	1 280	650	0, 19
	1	- 84	3, 0	5, 29	1 370		
- b	40	- 32	4, 60	4, 14	1 030	635	0, 24
	20	- 46	4, 30	4, 50	1 040	640	0, 24
3 jours 1/2 à -3° C	10	- 67, 5	4, 0	4, 86	1 100	640	0, 23
u = 0, 165 eV	5	- 83	3, 70	5, 22	1 135	630	0, 22
	2	- 94	3, 30	5, 88	1 215	625	0, 21

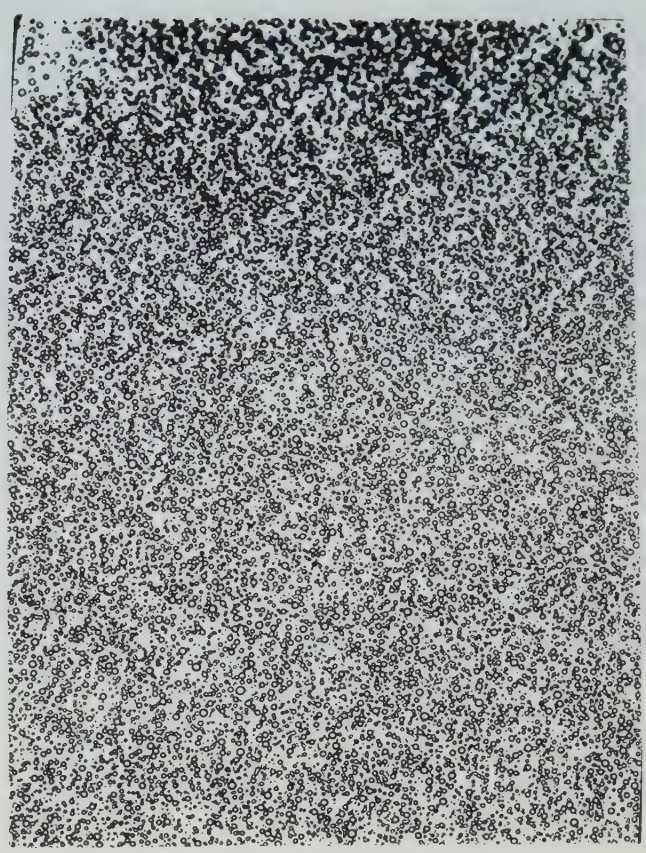
TABLEAU XIV

P = 5 % $\mu = 1$

	ν KHz	T° C	log ν	$\frac{10^3}{T}$ K^{-1}	ν.Rm 10^6 ΩHz	Cm_{pF}	$\frac{1}{Rm.Cm.\omega}$
- a -	40	- 35	4,60	4,20	4 050	485	0,085
	20	- 43	4,30	4,34	4 230	490	0,08
8 minutes à - 16°C	10	- 50	4,0	4,48	4 140	490	0,08
u = 0,42 eV	5	- 56,5	3,70	4,62	4 230	495	0,08
	2	- 65	3,30	4,81	4 280	495	0,075
- b -	40	- 46	4,60	4,40	4 500	485	0,075
2 h 30 à - 3°C	20	- 55	4,30	4,59	4 950	485	0,065
u = 0,31 eV	10	- 64	4,0	4,78	5 100	490	0,065
- b'-	5	- 71	3,70	4,94	5 450	495	0,06
	2	- 78,5	3,30	5,14	5 900	500	0,055
u' = 0,38 eV	1	- 84	3,0	5,29	6 150	500	0,05
	1	- 105	3,0	5,95	7 050	465	0,05
- c -	40	- 48	4,60	4,45	4 550	495	0,07
20 h à - 3°C	20	- 58	4,30	4,65	5 100	500	0,06
u = 0,30 eV	10	- 67	4,0	4,85	5 250	505	0,06
- c'-	5	- 73,5	3,70	5,01	5 650	510	0,055
u' = 0,39 eV	2	- 81	3,30	5,20	6 270	515	0,05
	1	- 86,5	3,0	5,36	6 550	515	0,045
- c''-	5	- 88,5		5,42	5 950	485	0,055
u'' 0,235 eV	2	- 99,5		5,75	6 300	480	0,05
	1	- 106,5		6,00	6 200	480	0,05

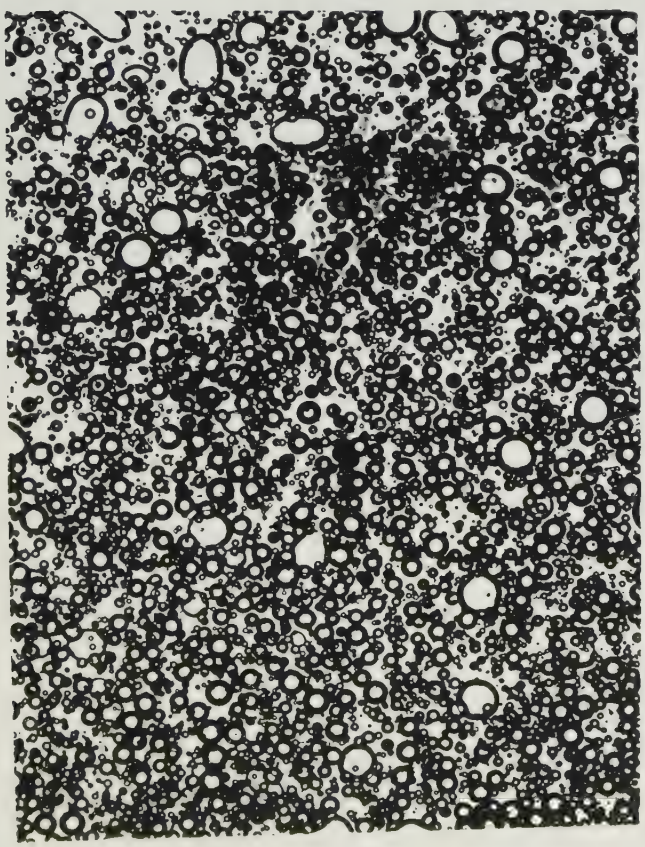


P = 20 % ρ = 1/4 liquide



P = 30 % ρ = 1/14 liquide

10 μ



P = 40 % ρ = 1/30 liquide

P = 20 % ρ = 1/400 glace

- C H A P I T R E III -

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

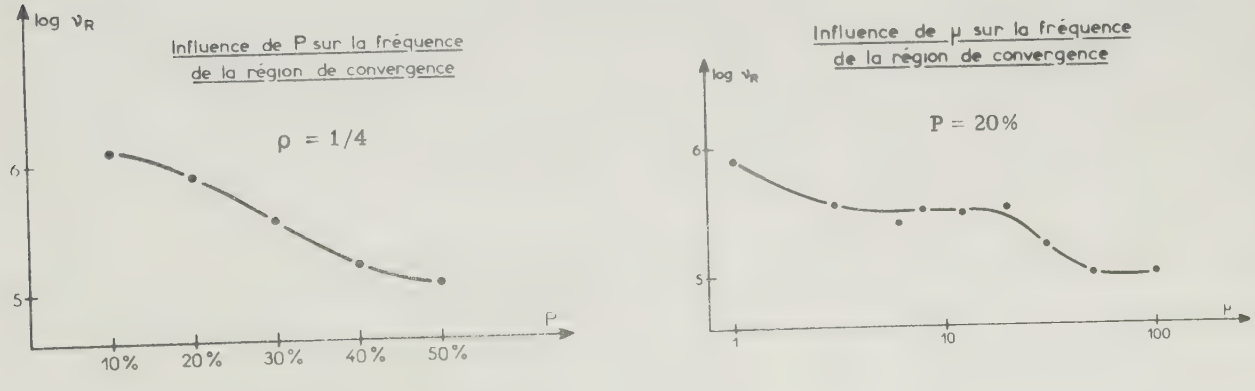
1 . RECAPITULATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les émulsions de glace obtenues par rupture de surfusion présentent une relaxation de type dipolaire Debye en basses fréquences, dont les caractéristiques évoluent dans le temps. Deux paramètres interviennent essentiellement dans cette évolution : la fraction massique de l'émulsion et la nature de l'émulsionnant.

L'énergie d'activation de relaxation décroît jusqu'à une valeur qui dépend à la fois de la température et de la durée de conservation.

Dans un diagramme $\log \nu$, $1/T$ cette évolution est caractérisée par une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe R .

La température correspondant à ce point ne dépend d'aucun des paramètres intervenant dans l'évolution et sa valeur est voisine de 0°C . Par contre, l'ordonnée de ce point $\log \nu_R$ est une fonction de ces paramètres. $\log \nu_R$ passe de 6 à 5 lorsque la fraction massique varie de 10 à 50 %. On observe ce même intervalle de variations lorsque, à fraction massique donnée, on fait varier dans de très larges limites la teneur en émulsifiant (Figures 12).



FIGURES 12

On observe, en outre, au cours de l'évolution des valeurs plus probables de l'énergie d'activation qui correspondent à des paliers de la cinétique. Ces valeurs ne dépendent pas des paramètres qui conditionnent l'évolution et forment une suite quantifiée, le saut énergétique étant de l'ordre de 0,07 eV.

Les valeurs les plus basses de cette suite sont obtenues pour les températures de conservation θ les plus élevées. La cinétique de l'évolution, qui ne semble pas dépendre de la fraction massique pour un émulsionnant donné, dépend par contre fortement de la nature de ce dernier.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de reprendre ces différents résultats et de procéder à leur analyse critique.

2 . RAPPELS CONCERNANT LE COMPORTEMENT D'UN DIELECTRIQUE DANS LE DOMAINE HERTZIEN

Dans de nombreux cas, la permittivité relative complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ d'un diélectrique polaire dans le domaine Hertzien peut être représentée par une expression de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_d + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{1 + j\omega\tau} + \frac{\chi}{j\,\omega\,\varepsilon_o}$$

ε_d , permittivité relative limite aux fréquences élevées représente la contribution des polarisations atomique et électronique.

Le second terme est relatif à l'absorption dipolaire Debye (A. D. D.). Il fait intervenir la permittivité statique ε_s ainsi que le temps de relaxation macroscopique τ .

Le dernier terme est lié aux phénomènes de conduction. χ est une fonction de ω mais l'on peut, en première approximation aux très basses fréquences, remplacer χ par la conductivité en régime stationnaire χ_s .

Les parties réelle et imaginaire de ε^* peuvent être mises sous la forme :

$$\varepsilon' = \varepsilon_d + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_d)\,\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\chi}{\omega\varepsilon_o}$$

On voit que l'absorption ε'' comprend un terme dû à l'A. D. D. et un terme dû à la conductivité du diélectrique.

Suivant les valeurs relatives de τ et de ε_o/χ les deux domaines d'absorption (en fréquences) peuvent être complètement disjoints ou se recouvrir partiellement. Dans le premier cas, on peut évidemment représenter la permittivité complexe ε^* par deux expressions différentes dans les deux domaines disjoints d'absorption, à savoir :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_s + \frac{\chi}{j\omega\varepsilon_o}$$ dans le domaine d'absorption due à la conductivité.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_d + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{1 + j\omega\tau}$$ dans le domaine d'absorption due à l'A. D. D.

Considérons plus particulièrement cette dernière expression. ε' et ε'' peuvent alors être mis sous la forme :

$$\varepsilon' = \varepsilon_d + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_d)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

On voit que ε'' est maximum pour $\omega\tau = 1$. De plus, si l'on élimine $\omega\tau$ entre les expression de ε' et de ε'', on obtient :

$$\varepsilon''^2 + \left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_d}{2}\right)^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{2}\right)^2$$

relation, qui montre que le point de coordonnées $(\varepsilon', \varepsilon'')$ décrit, dans le demi-plan $\varepsilon'' > 0$, un demi-cercle de rayon $(\varepsilon_s - \varepsilon_d)/2$ centré sur l'axe des ε' (diagramme de Cole-Cole).

Dans certains cas, le diélectrique ne peut pas être caractérisé par un temps de relaxation unique, mais par un ensemble de temps de relaxation. Si l'on représente alors par $f(\tau)\,d\tau$ la probabilité pour que le temps de relaxation ait une valeur comprise entre τ et $\tau + d\tau$, on peut mettre ε^* sous la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_d + (\varepsilon_s - \varepsilon_d)\int \frac{f(\tau)\,.\,d\tau}{1 + j\omega\tau}$$

avec :

$$\int f(\tau)\,d\tau = 1$$

les sommations étant étendues à tout le domaine de définition des temps de relaxation. Un cas particulier important est celui d'une loi de distribution symétrique du type Cole-Cole qui fournit pour ε^* une expression de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_d + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{1-\alpha}}$$

avec $\bar{\tau}$, valeur moyenne du temps de relaxation.

Le maximum d'absorption se produit toujours pour $\omega\tau = 1$. Le diagramme de Cole-Cole est par contre un arc de cercle excentré : la droite joignant le centre du cercle au point de coordonnées $(\varepsilon_d , 0)$, fait avec l'axe des ε' un angle égal à $-\alpha\pi/2$.

Influence de la température :

Si l'on exclut le paramètre ε_d qui dépend peu de la température T , toutes les grandeurs introduites dans les expressions ci-dessus, à savoir ε_s τ et χ , sont des fonctions de T .

ε_s est une fonction décroissante de la température. Celà est dû à ce que la polarisation par orientation est d'autant plus importante que le mouvement d'agitation thermique est plus réduit.

Les variations du temps de relaxation macroscopique τ en fonction de la température sont données par la loi d'Arrhénius.

$$\tau = \tau_o \, e^{\frac{U}{kT}}$$

qui fait intervenir l'énergie d'activation de relaxation U .

Enfin, dans de nombreux cas, la conductivité peut elle-même être représentée par une expression de la forme :

$$\chi = \chi_o \, e^{-\frac{U'}{kT}}$$

où U' représente l'énergie d'activation de conductivité.

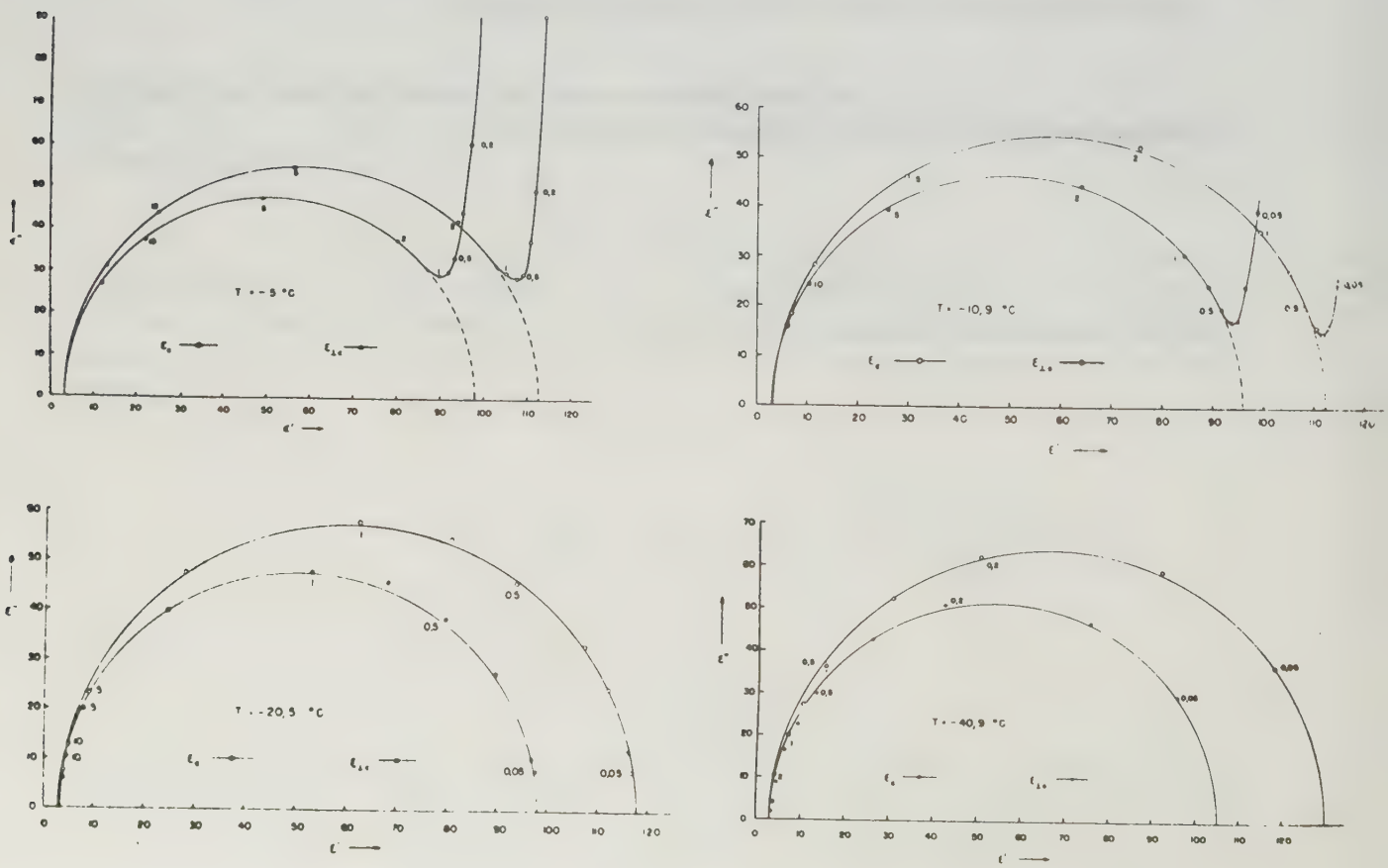
3. PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA GLACE MONOCRISTALLINE.

a) La glace présente une absorption de type dipolaire Debye dans le domaine des ondes kilométriques.

Par ailleurs, la glace cristallise dans le système hexagonal et est, par suite, uniaxe. La direction de l'axe optique coïncide avec celle de l'axe de symétrie d'ordre trois.

La permittivité relative statique est plus grande suivant la direction de l'axe optique que suivant une direction perpendiculaire.

Les diagrammes de Cole-Cole relatifs aux permittivités relatives complexes principales ont été déterminés par F. HUMBEL, F. JONA et P. SCHERRER à différentes températures (Figures 13).



FIGURES 13 (D'après F.HUMBEL, F.JONA et P.SCHERRER)

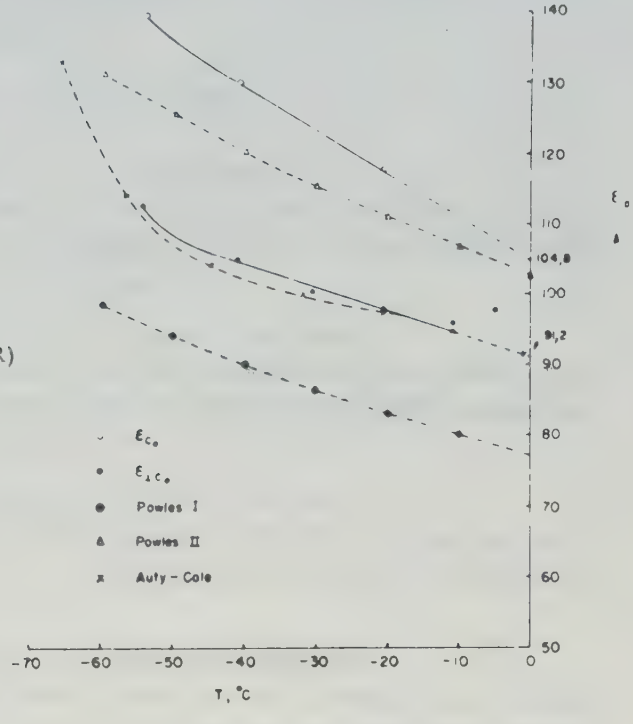
Une branche, due à la conductivité, apparaît aux très basses fréquences (au-dessous de 1 Hz à -5°C ; au-dessous de 0,5 Hz à -10°C). Elle cesse de pouvoir être mise en évidence aux températures de -20°C et -40°C.

L'énergie d'activation de relaxation, identique pour les deux permittivités principales, est très bien définie. La plupart des auteurs s'accordent pour lui attribuer une valeur comprise entre 0,575 et 0,58 eV.

Enfin, les variations en fonction de la température des permittivités relatives statiques principales ont été déterminées par les mêmes auteurs (Figure 14).

FIGURE 14

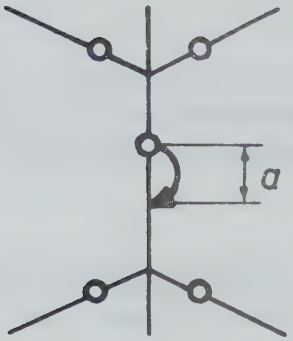
(D'après F. HUMBEL, F. JONA et P. SCHERRER)



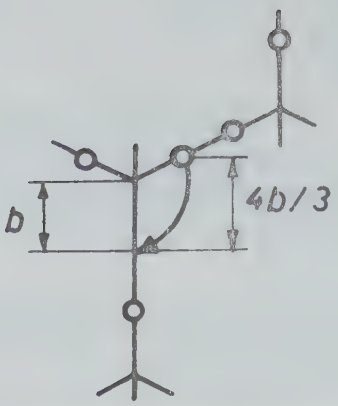
b) Hypothèses formulées au sujet du mécanisme de la relaxation.

L'hypothèse, la plus communément admise actuellement, est celle qui a été proposée par C. JACCARD en 1959. Pour rendre compte à la fois de l'absorption diélectrique DEBYE et de la conductivité en courant continu, JACCARD est amené à considérer deux sortes de défauts de réseau : les défauts ioniques constitués par les ions H_3O^+ et OH^- et les défauts de valence (ou défauts de BJERRUM) constitués de valences O - O vides (défauts L) et de valences OH - HO occupées deux fois (défaut D) (Figures 15).

Les défauts ioniques se déplacent par une translation le long des liaisons hydrogène alors que le déplacement des défauts de valence nécessite une rotation de ces liaisons. Le raisonnement de JACCARD est basé essentiellement sur le fait que le déplacement d'un type de défauts favorise le déplacement de l'autre type, ainsi qu'on le voit aisément sur la figure.



Transfert d'un ion positif



Transfert d'une valence doublement occupée

FIGURES 15

(D'après C. JACCARD)

Si l'on applique un champ électrique de fréquence très élevée, les défauts se déplacent en phase avec le champ, mais sur une distance extrêmement petite. Chaque défaut peut donc se déplacer sans intéraction avec les autres.

Pour qu'un courant continu puisse passer, il faut que les protons traversent le cristal de part en part ; ils doivent donc utiliser alternativement les mécanismes de translation et de rotation.

Pour les valeurs intermédiaires de la fréquence, il est nécessaire qu'une sorte de défauts, par exemple les défauts de valence, soit majoritaire pour rendre compte de la relaxation.

Selon C. JACCARD, lorsqu'on applique un champ, les défauts de valence produisent alors un courant instantané beaucoup plus grand que celui des ions et modifient par conséquent l'orientation des molécules, en diminuant pour eux-mêmes les possibilités de passage. Celles-ci n'étant rétablies que par le passage des ions, les défauts de valence doivent attendre ces derniers qui trouvent alors les molécules orientées plus favorablement ce qui augmente leur débit.

Ce phénomène se produit plus ou moins complètement selon la fréquence et donne lieu à une relaxation diélectrique de type DEBYE, ainsi que le montrent les calculs théoriques que cet auteur propose. Le même raisonnement s'applique si les ions sont majoritaires.

4 . PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS.

Une étude théorique des propriétés diélectriques des émulsions a été effectuée au laboratoire par M. CLAUSSE. Cette étude, basée sur une analyse numérique de la loi de T. HANAI, permet de montrer que si la permittivité complexe de la phase dispersée est de la forme :

$$\varepsilon_1^* = \varepsilon_{1d} + \frac{\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{1d}}{1 + j\,\omega\,\tau_1} + \frac{\chi_{1s}}{j\,\omega\,\varepsilon_o}$$

la permittivité de la phase continue étant réelle et égale à ε_2 , l'émulsion se comporte comme un milieu de permittivité complexe

$$\varepsilon^* = \varepsilon_d + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{1 + (j\,\omega\,\bar{\tau})^{1-\alpha}} + \frac{\varepsilon_\ell - \varepsilon_s}{1 + (j\,\omega\,\bar{\tau}')^{1-\alpha'}}$$

ε_d , ε_s et ε_ℓ sont donnés par les relations :

$$\left(\frac{\varepsilon_{1d} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{1d} - \varepsilon_d}\right)^3 \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

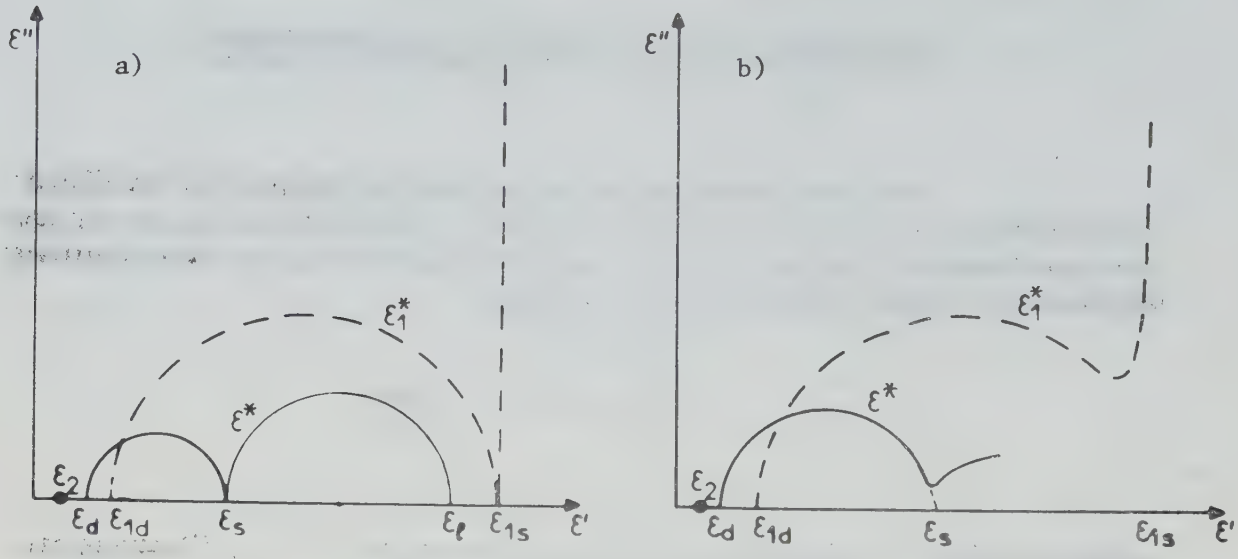
$$\left(\frac{\varepsilon_{1s} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{1s} - \varepsilon_s}\right)^3 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

$$\frac{\varepsilon_\ell}{\varepsilon_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

ϕ représentant la fraction volumique de l'émulsion.

Lorsque les domaines d'absorption due à l'A. D. D. et à la conductivité sont disjoints pour la phase dispersée, ou se recouvrent faiblement, le diagramme de Cole-Cole relatif à l'émulsion se compose de deux demi-cercles

peu excentrés et pratiquement séparés (Figures 16). On peut alors définir deux énergies d'activation de relaxation pour l'émulsion, U et U' , respectivement égales aux énergies d'activation de relaxation et de conductivité de la phase dispersée.



(D'après M. CLAUSSE)

FIGURES 16

Les diamètres des deux demi-cercles dépendent de la fraction volumique ϕ de l'émulsion. Pour les faibles valeurs de ϕ le plus important est celui qui correspond à l'A. D. D. C'est le contraire pour les valeurs élevées de ϕ . A la limite, quand $\phi \to 1$, le diagramme de Cole-Cole se compose du demi-cercle d'A. D. D. de la phase dispersée et du demi-cercle de conductivité dont le rayon est alors infini.

La répartition des points en fréquence sur les deux demi-cercles précédents dépend de la fraction volumique de l'émulsion. Il en est de même, par conséquent, des fréquences correspondant aux maxima d'absorption.

Notons, pour terminer, que lorsque les domaines d'absorption due à l'A. D. D. et à la conductivité se recouvrent pour la phase dispersée, il en est de même des deux domaines de relaxation pour l'émulsion. En raison même de ce phénomène de couplage, il n'est plus possible par une étude de la relaxation en fonction de la température, de remonter aux énergies d'activation de relaxation et de conductivité de la phase dispersée. Toutefois, lorsque : $\varepsilon_o / \chi_1 \ll \tau_1$, l'énergie d'activation de relaxation de l'émulsion fournit l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

L'étude expérimentale des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses en basses fréquences et en hyperfréquences confirme les conclusions de l'analyse théorique.

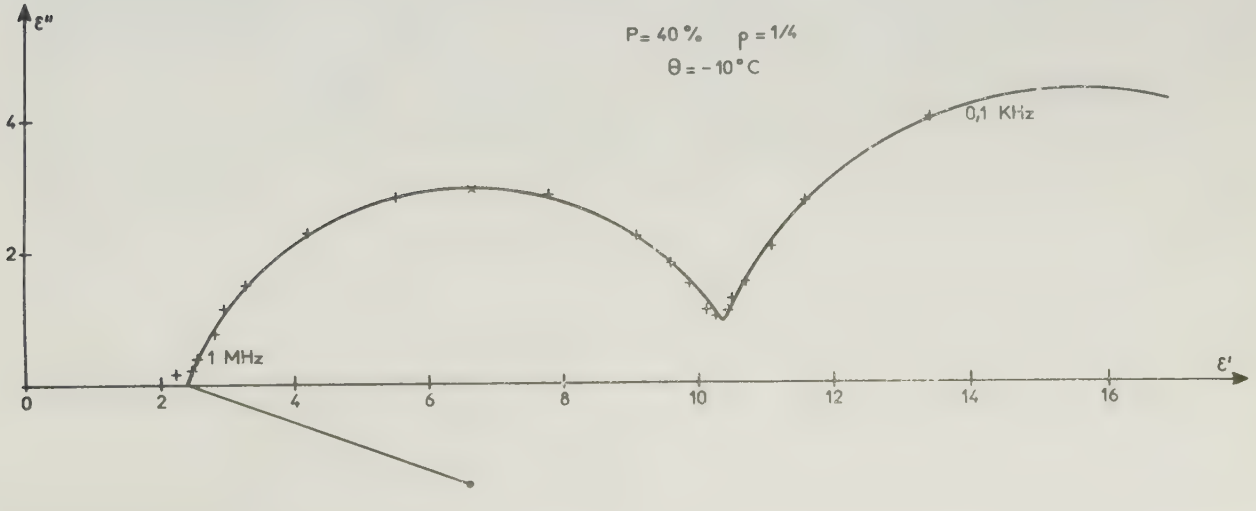
5 . APPLICATION AUX EMULSIONS DE GLACE.

La théorie de T. HANAI a été établie dans le cas d'une dispersion de particules sphériques au sein d'une phase continue. On peut se demander dans quelle mesure elle peut être appliquée à une dispersion de particules cristallines.

Il est évident qu'une condition nécessaire est que la dispersion présente une isotropie statistique.

Il n'est pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'apporter une réponse définitive à cette question. Il est vraisemblable que l'assimilation de la dispersion à un système de deux phases en présence n'est pas pleinement satisfaisante. L'influence de la teneur en émulsifiant que nous avons mise en évidence en est d'ailleurs une preuve. L'étude théorique complète devrait donc être reprise en tenant compte notamment de l'existence d'une phase superficielle. Une analyse dans ce sens est actuellement en cours au laboratoire ; mais il faut souligner les énormes difficultés qu'elle soulève, dues en grande partie à ce que la structure de la glace superficielle -fortement irréversible- est encore mal connue. En dépit de ces insuffisances, la théorie de T. HANAI permet d'interpréter au moins qualitativement les phénomènes observés .

En effet, on met en évidence expérimentalement deux domaines de relaxation nettement distincts (Figure 17).



(D'après B. LAGOURETTE et J. P. MONTFORT)

FIGURE 17

Le premier, qui correspond aux phénomènes que nous avons étudiés, est relatif aux fréquences les plus élevées. Il lui correspond, dans la représentation de Cole-Cole, un arc de cercle fortement excentré. Il est donc dû à l'A. D. D. de la phase dispersée.

Le second, dont on ne peut mettre en évidence que l'amorce, en raison des très basses fréquences qui interviennent est dû à la conductivité de la glace.

Ces conclusions semblent confirmées par les deux résultats suivants :

- On a vu que les domaines d'absorption par conductivité et par A. D. D. sont nettement disjoints pour la glace aux basses températures. Il en est bien de même des deux domaines de relaxation des émulsions.

- Lorsque la fraction volumique de l'émulsion augmente, la relaxation due à la conductivité devient très importante, comme on pouvait le prévoir, par rapport à celle due à l'A. D. D.

En conclusion, on voit que l'énergie d'activation de relaxation qui nous a permis de caractériser l'évolution des propriétés diélectriques des émulsions de glace n'est autre que l'énergie d'activation d'A. D. D. de la glace dispersée.

Signalons, pour teminer,qu'un accord quantitatif avec la théorie de T. HANAI a pu être vérifié pour les valeurs de la permittivité aux limites de ce domaine de relaxation.

6. INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES.

a) Nous avons vu que l'évolution des propriétés diélectriques des émulsions se traduit, dans le diagramme $\log \nu$, $1/T$, par une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe R . La température correspondant à l'abcisse de ce point est voisine de 0°C ; son ordonnée $\log \nu_R$ dépend des paramètres P et μ qui interviennent dans l'évolution.

L'énergie d'activation de relaxation diminue depuis une valeur voisine de celle de l'A. D. D. de la glace macroscopique, à savoir 0,58 eV , jusqu'à une valeur voisine de 0,165 eV .

Enfin, l'étude cinétique de l'évolution a permis de mettre en évidence des valeurs plus probables de l'énergie d'activation de relaxation, qui forment une suite quantifiée.

L'analyse effectuée au paragraphe III , 5 permet de donner une nouvelle formulation de ces résultats.

Les propriétés diélectriques de la glace, obtenue par congélation vers -41°C d'eau surfondue, présentent une évolution dans le temps.

Cette évolution se traduit par une rotation de la droite d'A. D. D. autour d'un point fixe, dont l'abcisse doit correspondre à 0°C, et dont l'ordonnée peut être déduite de la connaissance du facteur de fréquence associé (pour la glace macroscopique) à l'énergie de relaxation de 0,58 eV , à savoir $\log A = 14,6$ (R. FREYMANN et M. SOUTIF) . On trouve $\log \nu_R \sim 3,9$.

Par ailleurs, les résultats concernant l'énergie d'activation de relaxation de l'émulsion peuvent être étendus, sans aucune modification, à l'énergie d'activation d'A. D. D. de la glace dispersée.

b) On peut se demander dans quelle mesure cette évolution est liée à l'état de dispersion de la glace.

Une étude des propriétés diélectriques de la glace macroscopique a été effectuée au laboratoire par A. BARBIER. Elle a permis de mettre en évidence une évolution de la droite d'A. D. D. autour d'un point fixe dont l'abcisse

correspond à 0°C et dont l'ordonnée est précisément égale à la valeur prévue théoriquement, à savoir $\log \nu_R \sim 3,9$ (Figure 18).

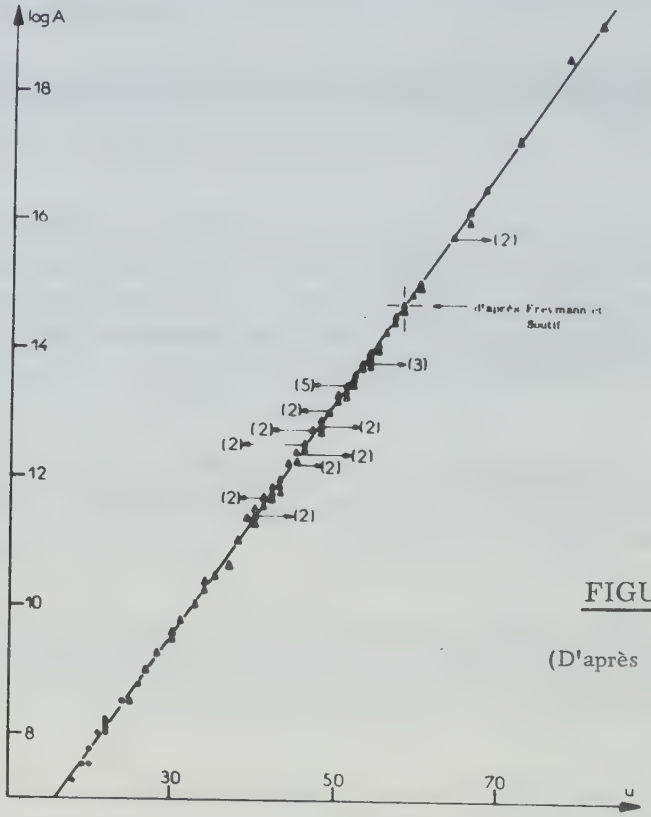


FIGURE 18

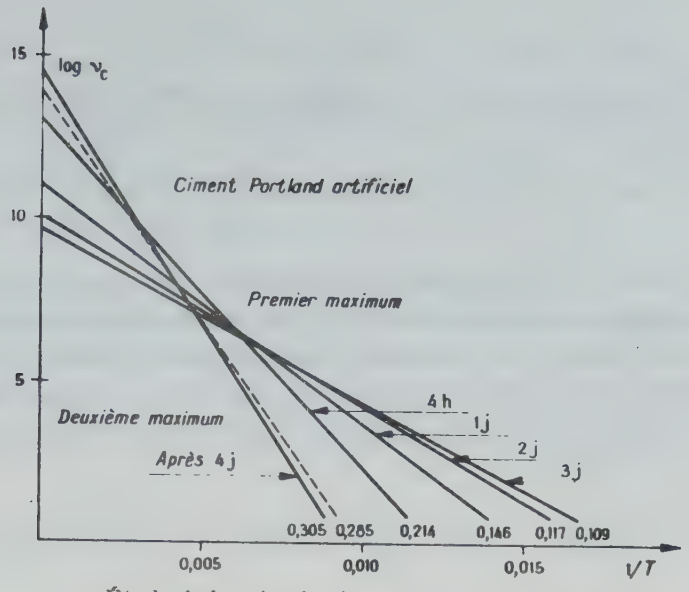
(D'après A. BARBIER)

L'énergie d'activation d'A. D. D. diminue depuis la valeur 0,58 eV jusqu'à 0,165 eV. Toutefois la cinétique de l'évolution, très différente de celle que nous avons étudiée, ne permet plus de mettre en évidence des valeurs plus probables de l'énergie d'activation.

On constate enfin que l'évolution des propriétés diélectriques n'est observable -dans des laps de temps raisonnables- que si le rapport surface/volume de l'échantillon a une valeur suffisante. Les phénomènes de surface jouent donc un rôle dans la cinétique de l'évolution.

c) Il est intéressant de noter que certains résultats rapportés dans la littérature présentent des analogies avec les résultats ci-dessus.

C'est le cas, par exemple, pour l'évolution dans le temps de l'A. D. D. de l'eau adsorbée sur le ciment de Portland artificiel (J. LE BOT). On observe, au cours du temps, une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe, correspondant à une diminution de l'énergie d'activation (Figure 19).



-- Étude de la prise du ciment par A.D.D. (JACQUES LE BOT).

FIGURE 19

M. KOPP signale une évolution dans le temps de la conductivité superficielle de la neige qui correspond à un accroissement de l'énergie d'activation (Figure 20). On constate que les deux droites d'absorption se coupent au voisinage de 0°C.

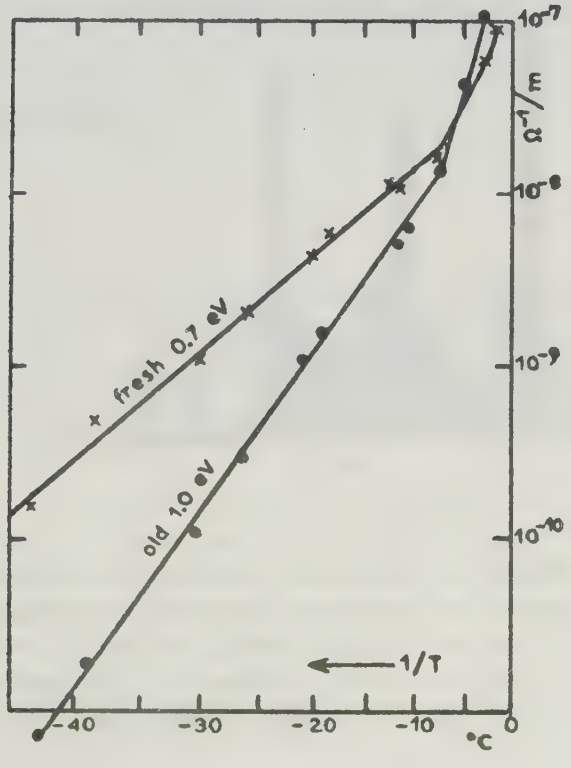


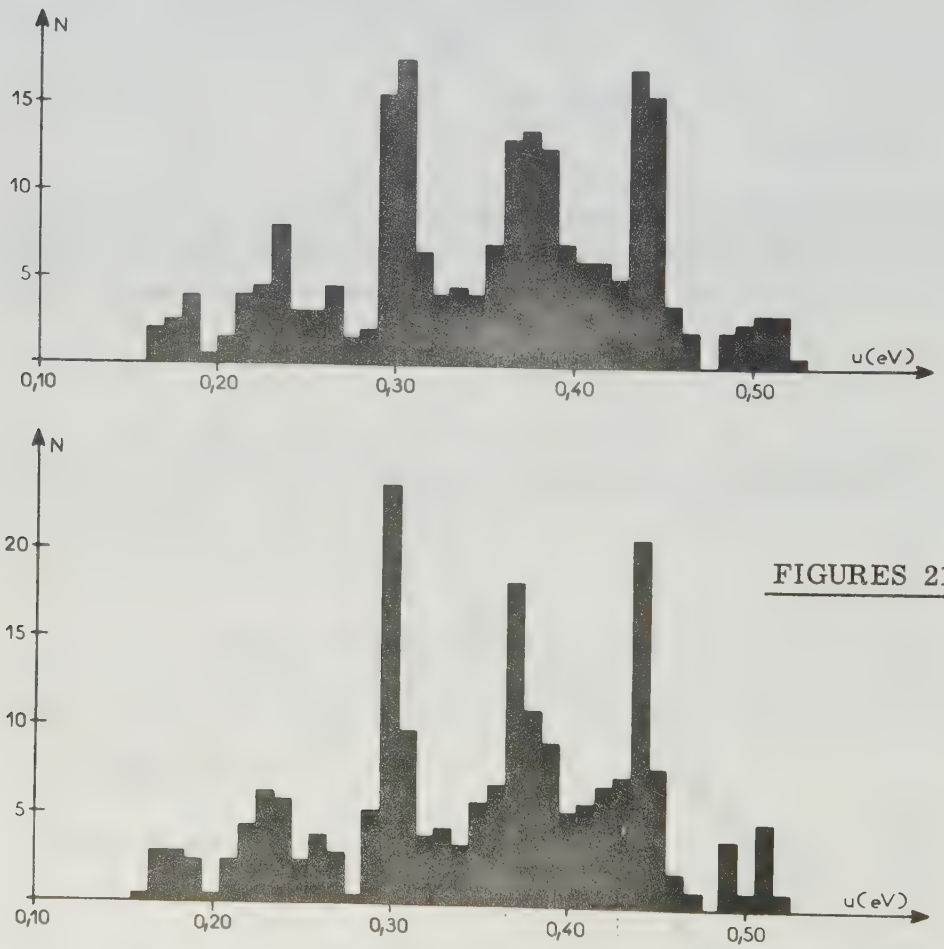
FIGURE 20

(D'après M. KOPP)

7. SPECTRE DES ENERGIES D'ACTIVATION DE RELAXATION DE LA GLACE.

a) Pour déterminer le plus exactement possible les valeurs des énergies d'activation de la suite quantifiée, il nous a paru intéressant d'effectuer un dépouillement statistique de toutes les valeurs trouvées expérimentalement. On a procédé à des dénombrements, par intervalles de 0,010 eV , en partant soit de 0,160 eV soit de 0,165 eV . On met ainsi en évidence les valeurs plus probables suivantes (en eV) (Figure 21).

0,234 0,302 0,373 0,440



FIGURES 21

A ces valeurs viennent s'ajouter la valeur de 0,51 eV sur laquelle il n'est pas possible d'effectuer une moyenne, ainsi que la valeur de 0,165 eV qui est la limite observée tant sur les émulsions que sur la glace macroscopique. Notons également que cette valeur correspond à la limite d'évolution du givre obtenu par condensation solide de la vapeur d'eau vers -100°C , ainsi que nous l'avons mis nous-même en évidence.

L'écart énergétique entre deux valeurs consécutives est donc (en eV)

0, 069 0, 068 0, 071 0, 067

Cet écart est constant, aux erreurs d'expérience près, et a pour valeur moyenne 0, 069 eV à $\pm$ 0, 002 eV près.

Les considérations ci-dessus conduisent à représenter la suite quantifiée des énergies d'activation d'A. D. D. de la glace par une expression de la forme :

$$U_n = U_o + n \cdot \Delta U$$

avec n entier, $U_o = -0,042$ eV et $\Delta U = 0,069$ eV.

On obtient ainsi les valeurs suivantes (en eV) :

- 0, 042	0, 027	0, 096			
0, 165	0, 234	0, 303	0, 372	0, 441	0, 510
0, 579	0, 648				

On constate que pour $3 \leqslant n \leqslant 8$ les valeurs expérimentales ne diffèrent pas de plus de 0, 001 eV des valeurs de cette suite.

On constate en outre que la valeur 0, 58 eV est également en excellent accord avec la valeur correspondant à $n = 9$.

b) Si l'on examine les valeurs rapportées dans la littérature des énergies d'activation de relaxation, conductivité, diffusion, ... relatives à l'eau et à la glace, on est frappé par le fait que l'on retrouve fréquemment des valeurs voisines de celles de la suite quantifiée.

Rappelons tout d'abord que la valeur 0, 23 eV apparaît comme énergie d'activation de conductivité de l'eau entre 0 et 20°C (J. LACHAISE) et comme énergie d'activation d'A. D. D. de l'eau en hyperfréquences aux mêmes températures (J. P. LE PETIT).

La valeur 0, 44 eV est signalée par R. RUEPP et M. KÄSS comme énergie d'activation d'A. D. D. de la glace aux températures inférieures à -40°C.

Il semble qu'il existe plusieurs valeurs possibles de l'énergie d'activation de conductivité en courant continu de la glace :

$\sim$ 0,53 eV (J. JOHNSTONE , R. BRADLEY , R. H. COLE et O. WÖRZ)

$\sim$ 0,61 eV (C. JACCARD)

$\sim$ 0,30 eV (R. RUEPP et M. KÄSS)

$\sim$ 0,09 eV (R. H. COLE et O. WÖRZ , R. RUEPP et M. KÄSS)

Du dire même de ces auteurs, aucune explication n'a pu être avancée pour rendre compte de ces divergences.

Plusieurs valeurs de l'énergie d'activation de conductivité sont également indiquées pour la glace dopée :

$\sim$ 0,235 (C. JACCARD) pour la conductivité haute fréquence de la glace dotée de H. F.

Pour la conductivité en courant continu, nous donnons le tableau des valeurs rassemblées par G. GROSS qui fait ressortir très nettement la valeur 0,30 eV.

SUMMARY OF ACTIVATION ENERGIES; TEMPERATURE RANGE: -10 C TO -86 C.

Solute	Molarity in the melt (moles per liter)	Number of samples	E/2 (mean values) ev	Kcal/mole
HF	10^{-4} to 10^{-8}	33	0.30 ± 0.04	6.9 ± 0.92
HF*	2.8×10^{-3}	1	0.325 ± 0.005	7.5 ± 0.12
HF†	Not stated	Not stated	0.338	7.8
HCl	10^{-5} & 1.7×10^{-4}	5	0.29 ± 0.01	6.7 ± 0.23
KF‡	HF: 4 to 10×10^{-6} KF: 3 to 15×10^{-5}	5	0.31 ± 0.02	7.2 ± 0.46
KF§	HF: 4 to 6×10^{-5} KF: 4 to 7×10^{-5}	7	0.31 ± 0.02	7.2 ± 0.46
CsF†	Not stated	Not stated	0.294	6.8
NH_4F	10^{-2} to 10^{-5}	8	0.39 to 0.28	9.0 to 6.5

*C. Jaccard (1959).
†Computed by A. Steinemann (1957) from low-frequency measurements.
‡Open circuit.
§External shunt, 10 Kiloohms.

Il semble que la valeur de 0,58 eV rende compte à la fois des propriétés diélectriques, élastiques, de relaxation spin - réseau (L. RUNNELS) ainsi que des phénomènes de diffusion de H. F. dans la glace (M. KOPP , D. BARNAAL et I. LOWE).

L'énergie d'activation d'échange électronique Fe^{++} Fe^{+++}, de 0,365 eV dans la glace, prend alternativement les valeurs 0,37 eV et 0,435 eV dans l'eau en fonction de la température (R. HORNE et E. AXELROD).

Signalons pour terminer que R. FREYMANN et M. SOUTIF ont rassemblé un grand nombre de valeurs relatives à l'A. D. D. de l'eau adsorbée par de nombreux corps, pour la plupart voisines de celles de la suite quantifiée.

8. CONSEQUENCES RESULTANT DE L'EXISTENCE D'UN SPECTRE QUANTIFIE D'ENERGIES D'ACTIVATION.

a) Quantification des facteurs de fréquence.

Soit $\log A_n$ le facteur de fréquence correspondant au processus de relaxation d'énergie d'activation U_n. La fréquence, qui correspond au maximum d'absorption dipolaire Debye de la glace, à la température T, est donnée par la relation :

$$\nu = A_n \, e^{-\frac{U_n}{kT}}$$

Or nous avons vu que, dans le diagramme $\log \nu$, $1/T$, la droite d'absorption passe par un point fixe R, dont l'abcisse $1/T_R$ est liée à la température de fusion de la glace ($T_R = T_f = 273°K$) et l'ordonnée $\log \nu_R \sim 3,9$. On doit donc avoir :

$$\nu_R = A_n \, e^{-\frac{U_n}{kT_f}}$$

Si l'on considère que $n = 0$ définit un "état de référence d'énergie d'activation U_o", on voit qu'on est conduit à lui associer un "facteur de fréquence $\log A_o$" tel que :

$$\nu_R = A_o \, e^{-\frac{U_o}{kT_f}}$$

Il en résulte que :

$$\frac{A_n}{A_o} = e^{\frac{U_n - U_o}{kT_f}}$$

relation que l'on peut écrire

$$A_n = A_o \, e^{n \cdot \frac{\Delta U}{kT_f}}$$

ou encore

$$\log A_n = \log A_o + n \cdot \delta$$

avec $$\delta = \frac{1}{2,30} \frac{\Delta U}{kT_f}$$

On voit donc que les facteurs de fréquence forment eux-mêmes une suite quantifiée.

Comme $\Delta U \sim 0,069\,eV$ et $kT_f \sim 0,023_5\,eV$, on voit que

$$\frac{\Delta U}{kT_f} \sim 2,94 \qquad \delta \sim 1,28$$

b) Quantification des entropies d'activation de relaxation.

On sait que la théorie d'Eyring s'applique au modèle du "double puits de potentiel". Si l'on désigne par ΔS_n la variation d'entropie qui accompagne à la température T_f le processus de relaxation d'énergie U_n ,

$$\nu_R = B \cdot e^{\frac{\Delta S_n}{k}} \cdot e^{-\frac{U_n}{kT_f}}$$

B ne dépendant que de T_f et des caractéristiques du diélectrique.

L'existence même du point de rotation R implique donc que l'on ait :

$$\frac{\Delta S_n}{k} - \frac{U_n}{kT_f} = C^{te} \qquad (\forall n)$$

Autrement dit, si l'on introduit l'état de référence $n = 0$, on voit que

$$\Delta S_n = \Delta S_o + n \cdot \sigma$$

avec

$$\sigma = k\left(\frac{\Delta U}{kT_f}\right) \sim 2,94 \cdot k$$

Les ΔS_n forment donc eux-mêmes une suite quantifiée. Lorsqu'on compare les processus de relaxation d'énergies d'activation U_n et U_{n+1} les variations d'entropie qui les accompagnent à la température T_f diffèrent approximativement de $3k$.

c) Relations entre le spectre quantifié des énergies d'activation d'A. D. D. de la glace et la suite quantifiée des températures plus probables de congélation de l'eau surfondue.

On a vu que la fréquence qui correspond au maximum d'A. D. D., à la température de fusion de la glace, est la même quelle que soit l'énergie d'activation U_n.

Elle prend à nouveau une même valeur $\nu' < \nu_R$, arbitraire d'ailleurs, pour les différentes énergies d'activation U_n mais à des températures différentes T_n telles que

$$\nu' = A_n \, e^{-\frac{U_n}{kT_n}}$$

Cette relation peut être mise sous la forme

$$\frac{\nu_R}{\nu'} = e^{\frac{U_n}{k}\left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_f}\right)}$$

ou encore

$$T_f - T_n = T_f \cdot \frac{k\,a\,T_f}{k\,a\,T_f + U_o + n\,\Delta U}$$

en posant

$$a = 2,30 \log\left(\frac{\nu_R}{\nu'}\right)$$

On voit que l'on peut choisir la valeur ν'_R de ν' de manière que

$$k\,a\,T_f + U_o = 0$$

soit :

$$\log\left(\frac{\nu_R}{\nu'_R}\right) = -\frac{1}{2,30} \cdot \frac{U_o}{kT_f}$$

ce qui est possible puisque $U_o < 0$.

Alors :

$$T_f - T_n = \frac{\beta}{n}$$

avec :

$$\beta = -T_f \cdot \frac{U_o}{\Delta U}$$

Comme : $T_f \sim 273°K$ $U_o \sim -0,042\,eV$ $\Delta U \sim 0,069\,eV$

on voit que :

$$\beta = 166$$

On constate que les températures T_n sont données par la même expression que les températures plus probables de congélation de l'eau surfondue (C. LAFARGUE , C. BONED).

Ces températures apparaissent également comme températures de transition à l'état liquide de l'eau surfondue et comme températures critiques auxquelles se produisent des anomalies des propriétés diélectriques de la glace décelables en hyperfréquences (on trouve alors $\beta = 164$ J.P. LE PETIT).

d) Signification de la fréquence ν'_R .

La fréquence ν'_R du maximum d'absorption commune aux énergies d'activation U_n aux températures T_n , est donnée par :

$$\nu'_R = \nu_R \, e^{\frac{U_o}{k\,T_f}}$$

On voit donc que $\log \nu'_R$ n'est autre que le "facteur de fréquence" $\log A_o$ qui correspond à l'état de référence $n = 0$ (Figure 22).

Bien qu'il paraisse difficile pour l'instant de saisir la signification profonde de ce résultat, il semble conférer une signification physique précise à l'état de référence $n = 0$.

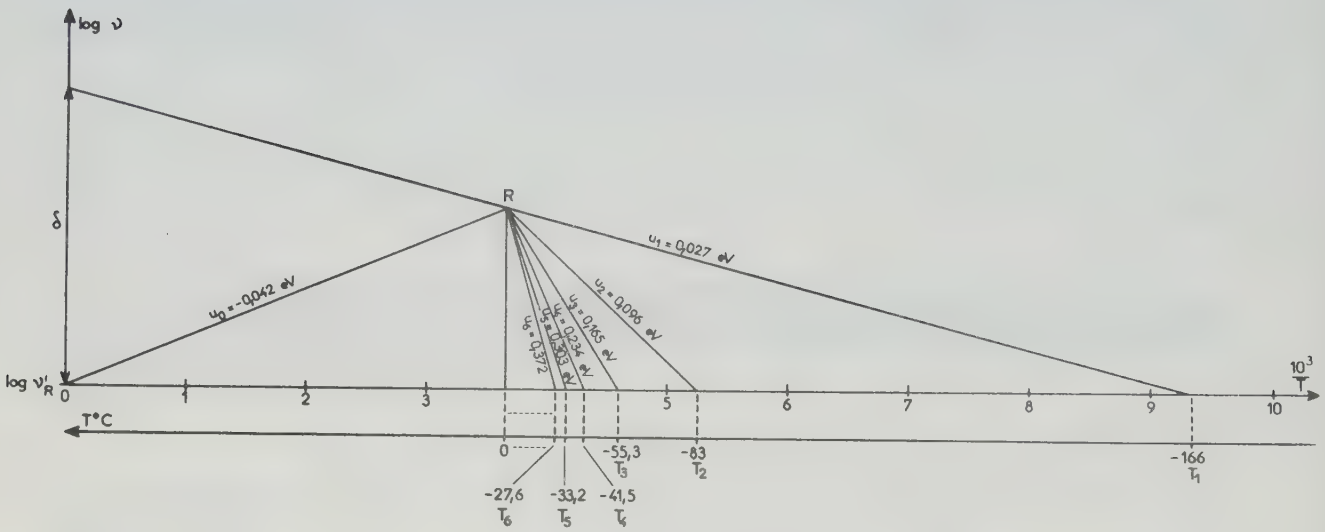
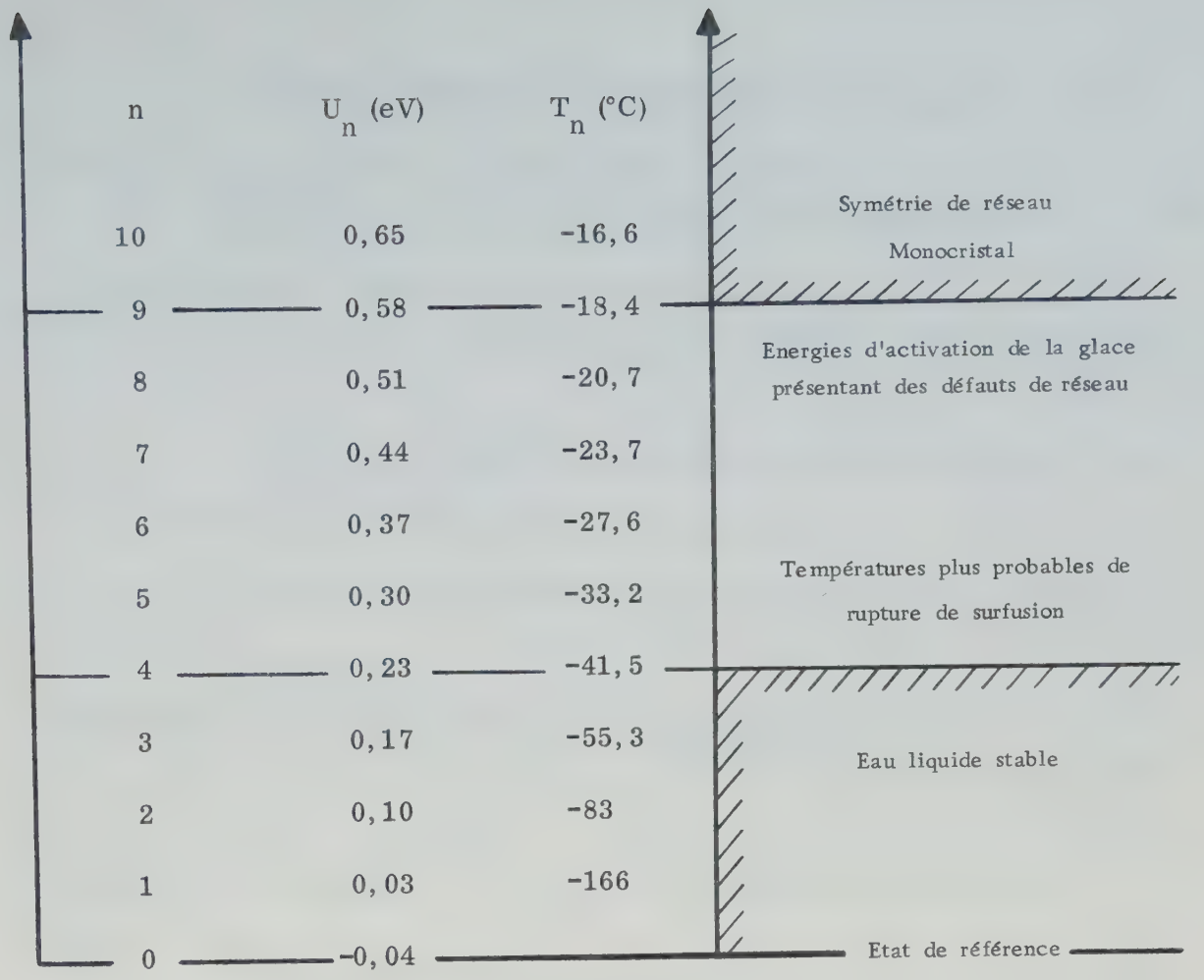


FIGURE 22

d) Etat physique et spectre énergétique.

Si l'on considère le tableau des valeurs approchées de U_n et de T_n pour les premières valeurs de n , on constate qu'aux valeurs de 0,58eV et 0,23 eV, considérées dans la littérature comme représentant les énergies d'A. D. D. de la glace et de l'eau respectivement en ondes kilométriques et centimétriques, sont associées les deux températures de -18,2°C et -41°C qui fixent les limites du domaine à l'intérieur duquel se produit la congélation spontanée de l'eau surfondue (Figure 23).



(Figure 23)

Les valeurs de l'énergie d'activation inférieures à 0,23 eV sont relatives à des processus intéressant le liquide stable (A. D. D. , conductivité, viscosité, ...).

Les valeurs supérieures à 0,58 eV semblent liées, par contre, à l'existence d'une symétrie de réseau.

Les énergies d'activation intermédiaires comprises entre 0,58 eV et 0,23 eV , auxquelles peuvent être associées les températures plus probables de congélation de l'eau surfondue entre -18,2°C et -41°C sont sautées à la fusion du monocristal : mais elles interviennent lorsque la glace présente certains défauts de réseau (glace polycristalline, glace dotée d'ions étrangers, glace formée par voie irréversible). L'entier n apparait ainsi en quelque sorte comme un paramètre d'ordre, lié à la nature et à l'importance des défauts de réseau, donc à l'état d'ordre local.

e) Remarques suggerées par les résultats ci-dessus .

Il est troublant de constater que la valeur de ΔU est de l'ordre de $6 . (kT_f/2)$ et celle de σ ($\Delta S_n = \Delta S_o - n\sigma$) de l'ordre de $6 . (k/2)$.

Dans le modèle du double puits de potentiel, les vibrations du réseau jouent un rôle important et il est permis de se demander si l'on n'aurait pas exactement $\Delta U = 3 k T_f = 0{,}0705$ eV .

Dans ce cas, il faudrait attribuer à U_o la valeur :

$U_o = - \frac{\beta . \Delta U}{T_f} = -0{,}0424$ eV si l'on conserve pour β la valeur 166, en bon accord avec celle qui résulte de mesures par analyse thermique différentielle et par analyse d'impédance en basses fréquences.

On obtiendrait alors pour la suite quantifiée des énergies d'activation d'A. D. D. de la glace (en eV)

-0, 04		0, 03		0, 10		0, 17		0, 24	
	0, 31		0, 38		0, 45		0, 52		0, 59

valeurs qui, tout en étant du même ordre de grandeur que nos valeurs expérimentales (à 0, 01 eV près), nous paraissent légèrement trop élevées.

Il est intéressant de noter, pour terminer, que l'analyse effectuée au paragraphe III 8 c peut être reprise en raisonnant directement sur les propriétés diélectriques des émulsions de glace. On voit sans difficulté que l'on est conduit à associer la même suite de températures T_n aux énergies d'activation U_n , bien que ν_R soit alors fonction de la fraction massique de l'émulsion.

9. INTERPRETATION DU PHENOMENE D'EVOLUTION.

Il semble difficile de donner une interprétation complète, même qualitative, du phénomène d'évolution.

Néanmoins, toute tentative d'explication doit tenir compte des résultats suivants :

- l'évolution, dans le temps, des propriétés diélectriques de la glace se manifeste par un glissement des points en fréquence sur un diagramme de Cole-Cole dont les dimensions demeurent pratiquement inchangées : les valeurs de la permittivité aux limites du domaine de relaxation sont en effet constantes ; par contre, la valeur du paramètre α , qui traduit l'étalement des temps de relaxation, tend à augmenter légèrement, sauf en fin d'évolution, ainsi que le montrent les valeurs du quotient $\varepsilon''_m/\varepsilon'_m$ au maximum d'absorption.

- dans le diagramme log ν , $1/T$ la droite d'absorption passe par un point fixe R . Une conséquence de l'existence de ce point est que la quantification des énergies d'activation de relaxation entraîne une quantification des facteurs de fréquence, afin que la fréquence correspondant au maximum d'absorption soit la même, à la température de fusion de la glace, pour toutes les valeurs du spectre énergétique.

- Si l'on introduit des défauts de réseau, en dotant la glace d'ions étrangers, on obtient des énergies d'activation de conductivité qui semblent appartenir à la suite quantifiée.

- Les valeurs élevées de n , donc de l'énergie d'activation, semblent liées au degré de perfection du réseau. Il est permis de penser que pour un monocristal "parfait" , on n'observerait plus de relaxation. Cette conclusion est en accord avec les idées développées par C. JACCARD.

- L'évolution des propriétés diélectriques de la glace macroscopique met en évidence une influence des états de surface. Or ces derniers prennent une importance considérable dans le cas des dispersions.

- La cinétique de l'évolution ne permet pas de mettre en évidence des paliers de l'énergie d'activation, dans le cas de la glace macroscopique.

La congélation, par rupture de surfusion vers -41°C, d'une goutte d'eau de l'émulsion se produit généralement dans les couches superficielles.

Elle s'étend progressivement à tout le volume de la goutte. En raison de la chaleur dégagée par la congélation et de l'inertie thermique du milieu, la glace qui se forme alors, tout en étant polycristalline, présente moins d'imperfections que la couche superficielle. Il est permis de penser que la structure de cette dernière rappelle, au moins en partie, celle de l'eau surfondue qui lui a donné brutalement naissance.

On peut dès lors penser que le phénomène d'évolution consiste en une diffusion, suivie d'une réorganisation, de défauts de réseau de la surface du cristal vers l'intérieur.

Les valeurs intermédiaires de l'énergie d'activation, trouvées au cours de l'évolution, proviendraient simplement de l'existence simultanée de défauts de réseau correspondant aux énergies d'activation de la suite quantifiée.

Les différences présentées par les cinétiques d'évolution, relatives aux dispersions et à la glace macroscopique, proviendraient de ce que le pourcentage de glace "irréversible" est plus important dans le premier cas que dans le second.

Les travaux poursuivis actuellement au laboratoire devraient permettre de développer une interprétation théorique plus élaborée tenant compte d'une information expérimentale plus complète.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons montré que les émulsions de glace obtenue par rupture de surfusion vers -41°C présentent une évolution dans le temps de leurs propriétés diélectriques en basses fréquences, imputable à l'A. D. D. de la glace dispersée.

Cette évolution dépend de trois paramètres principaux : la température θ à laquelle l'émulsion est conservée, la fraction massique P de l'émulsion et la nature de l'émulsionnant.

L'évolution, d'autant plus rapide que la température de conservation θ est plus élevée, se traduit notamment par une rotation de la droite d'absorption autour d'un point fixe R du plan $\log \nu$, $1/T$, qui s'effectue dans le sens d'une diminution de l'énergie d'activation depuis une valeur voisine de l'énergie d'activation d'A. D. D. de la glace macroscopique - 0,58 eV - jusqu'à une valeur voisine de l'énergie d'activation d'A. D. D. ou de conductivité de l'eau - 0,23 eV -

Il est important de noter que les paramètres qui interviennent dans l'évolution ne modifient pas les caractéristiques principales des résultats expérimentaux qui sont les suivantes :

- l'abcisse $1/T_R$ du point de rotation correspond dans tous les cas à une température que l'on peut identifier à la température de fusion de la glace.

- l'étude cinétique fait apparaître des valeurs plus probables de l'énergie d'activation correspondant à des paliers de l'évolution. Ces valeurs apparaissent comme les termes d'une suite quantifiée que l'on peut mettre sous la forme :

$$U_n = U_o + n \cdot \Delta U$$

avec : $U_o = -0,042$ eV $\qquad \Delta U = 0,069$ eV et n entier.

Les valeurs que nous avons mises en évidence expérimentalement correspondent à : $3 \leqslant n \leqslant 9$.

Il convient de souligner le caractère général de cette suite quantifiée que l'on retrouve également si l'on étudie l'évolution des propriétés diélectriques

des émulsions de glace lourde (F. OBADIA-MINAULT) ou des émulsions de glace dopée (H. SAINT GUIRONS).

Nous avons également rapporté un certain nombre de valeurs d'énergie d'activation de la littérature relatives à des phénomènes de diffusion, conductivité, A. D. D. , ... , de l'eau ou de la glace, dopée ou non. Il nous a paru en effet significatif de constater que, pour la plupart, ces valeurs sont voisines de celles de notre suite quantifiée.

En outre, il nous a été possible d'établir une relation entre les suites quantifiées des énergies d'activation de la glace et des températures plus probables de congélation de l'eau surfondue (C. LAFARGUE) données par la relation :

$$T_n = T_f - \frac{\beta}{n}$$

L'analyse thermique différentielle fournit $\beta = 164$

La valeur de β déduite de nos mesures est $\beta = \frac{-U_o}{\Delta U} \cdot T_f = 166$

Une tentative d'interprétation théorique, basée sur l'état d'ordre local a été donnée. Cependant, certains points demeurent encore dans l'ombre. C'est notamment le cas de l'existence d'un "état de référence" correspondant à l'entier $n = 0$, révélé par la relation entre les deux suites quantifiées, dont la signification profonde, qui nous semble primordiale, nous échappe encore malheureusement. Des informations supplémentaires s'avèrent donc indispensables pour permettre de répondre aux questions qui se trouvent ainsi posées.

Le but de notre travail aura toutefois été atteint s'il permet de déboucher sur une étude élargie, qui pourrait s'avérer fructueuse pour une meilleure connaissance de l'état liquide et des transitions solide-liquide.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

AUTY R.P.
COLE R.H.
Dielectric Properties of Ice and Solid D_2O.
J. Chem. Phys. 20 . 8 (1952) 1309

BABIN L.
Contribution à l'étude de la surfusion des solutions aqueuses.
Thèse de Doctorat d'Etat - BORDEAUX - (1966)

BARBIER A.
Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace macroscopique obtenue par voie irréversible.
D.E.S. BORDEAUX-PAU (1968)

BARBIER A.
Propriétés diélectriques de la glace obtenue à partir d'un très faible taux d'irréversibilité.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

BERGER E.
CLAUSSE M.
Anomalies du comportement diélectrique de la glace au dessous de -35°C.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

BONED C.
Suite quantifiée des seuils de congélation de l'eau surfondue.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

BONED C.
Propriétés diélectriques des émulsions de glace en fonction de la température entre -140°C et 0°C.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

CLAUSSE M.
Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions.
Thèse de Doctorat d'Etat - PAU - (1971)

COLE R.H.
WÖRZ O.
Dielectric properties of ice I.
Int. Symp. on Phys. of Ice - MUNICH - (1968)

EVRARD G. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace obtenue par voie irréversible. D. E. S. BORDEAUX-PAU (1967)

EVRARD G. — Evolution des propriétés diélectriques des émulsions de glace ; cinétique de l'évolution et spectre des énergies d'activation. Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables. PAU (1968) B. S. C. N. R. S. 30 - 160 - 1639

EYRING H. — The theory of rate processes. N. Y. (1941)

FREYMANN R. SOUTIF M. — La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Dunod (1960).

GROSS G. W. — Ion incorporation and activation energie of conduction in ice. Amer. N. Y. Academie Sciences (1965) 125 (2) 380

HIPPEL (von) A. — Les diélectriques et leurs applications. - Dunod (1961) -

HUMBEL F. JONA F. SCHERRER P. — Anisotropie der dielektrizitätskonstante des eises. Helv. Phys. Acta 26 - 27 (1953)

HORNE R. A. AXELROD E. H. — Proton mobility and electron exchange in aqueous media. The Journal of Chem. Phys. 40 n° 6 (1964) - 1518

JACCARD C. — Etude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace. Helv. Phys. Acta 32 - 2 (1959) 81

KOPP M. ANGEW Z. — Math. Phys. 13 (1962) 431

KOPP M. BARNAAL D. E. LOWE I. J. — Measurement by N M R of the diffusion Rate of HF in ice. The Journal of Chem. Phys. 43 n° 9 (1965) 2965

LACHAISE J. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses. D. E. S. BORDEAUX-PAU (1968)

LACHAISE J. CLAUSSE M. — Propriétés diélectriques des émulsions d'eau, d'eau lourde et de solutions salines aqueuses dans la bande de fréquences 0 - 3 MHz. Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Matastables. PAU (1968) B. S. C. N. R. S. 30 - 160 - 1639

LAFARGUE C. — Limites de stabilité de l'eau surfondue. Thèse de Doctorat d'Etat - PARIS - (1952)

LAFARGUE C. BABIN L. — Propriétés diélectriques des émulsions à phase dispersée aqueuse. Proc. of the XIIt. Colloque Ampère BORDEAUX (1963) 374-9

LAGOURETTE B. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions de glaces de fortes fractions volumiques. D. E. S. BORDEAUX-PAU (1968)

LAGOURETTE B. JOUANICOU A. EVRARD G. — Influence de la fraction massique sur les propriétés diélectriques des émulsions de glace. Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables. PAU (1968) B. S. C. N. R. S. 30-160-1639

LE BOT J. — J. Phys. (1957) 18-638

LE PETIT J. P. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace en hyperfréquences. Thèse de Doctorat d'Etat - PAU - (1971)

LLIBOUTRY L. — Traité de glaciologie. - Masson - (1964-1965)

OBADIA-MINAULT F. — Propriétés diélectriques des émulsions de glace lourde. Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables. PAU (1968) B. S. C. N. R. S. 30 - 160 - 1639

PACAULT A. MARCHAND A. GASPAROUX M. FLANDROIS S. ROUILLON J. C. — Etude cinétique de la graphitation. J. Chim. Phys. Phys - Chim. Biol. (Avril 1969)

RUEPP R. KÄSS M. — Dielectric relaxation bulk and surface conductivity of ice single crystals. (Int. Symp. MUNICH)

RUNNELS L. K. — Diffusion and relaxation phenomena in Ice. Int. Symp. on Phys. of Ice - MUNICH - (1968)

SAINT GUIRONS H. EVRARD G. — Propriétés diélectriques des émulsions de glace dopée. Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables. PAU (1968) B. S. C. N. R. S. 30 - 160 - 1639

WILSON G. J. CHAN R. K. — Dielectric properties of Ices II, III , V and VI. The Journal of Chem. Phys. 43 n°7 (1963) 2384.

VU et PERMIS D'IMPRIMER

PAU, le Septembre 1971

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

M. DESCOTES